ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. **BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. **BOURGEOIS**, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingén. des Mines; **CAMUS**, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. **CARNOT**, directeur des études de l'École des mines; **CHASTAING**, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. **CLOEZ**, répétit. à l'École polyt.; **CUMENGE**, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De **FORCRAND**, docteur ès-sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. **GRUNER**, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; **HERSEL**, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; **MARGUIN**, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER** (Stanislas), aide natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; **NIVOIT**, profes. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFEN**, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME X. — APPLICATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

CHIMIE AGRICOLE

Par M. Th. SCHLŒSING
Membre de l'Institut

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1888

Droits de traduction et de reproduction réservés.

ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

TOME X

APPLICATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

CHIMIE AGRICOLE

PARIS. — IMPRIMERIE Ve ÉTHIOU PÉROU

Rue de Damiette, 2, 4 et 4 bis

AVERTISSEMENT

Le lecteur ne doit pas s'attendre à trouver dans ce qui suit un exposé complet des connaissances actuelles en chimie agricole. Bien des questions importantes se rapportant à cette science n'y sont même pas énoncées. J'ai laissé ces lacunes à dessein : je n'ai pas voulu reprendre des sujets déjà traités en d'autres parties de l'*Encyclopédie chimique*. C'est ainsi que la formation des sols, les fermentations, la physiologie végétale tout entière, dont l'étude est étroitement liée à celle de la chimie agricole, ont été complètement laissées de côté.

On trouvera, peut-être, que mes travaux personnels occupent ici une bien large place. La publication de cet ouvrage, que M. Fremy a bien voulu me demander, m'offrait l'occasion de faire connaître avec quelque détail des expériences, des vues théoriques et des méthodes que je n'avais résumées jusqu'à ce jour que dans l'enseignement oral ou dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*; j'ai mis l'occasion à profit. Et, d'ailleurs, je n'avais pas le loisir de me livrer aux recherches bibliographiques qui deviennent nécessaires dès

qu'on veut faire l'histoire complète des travaux dont toute une science a été l'objet.

La rédaction de l'ouvrage est due à M. Th. Schlœsing, mon fils, qui s'est appliqué à y reproduire fidèlement les idées et les descriptions données dans mes cours.

DU ROLE DE LA CHIMIE EN AGRICULTURE

La chimie a déjà rendu de si grands services aux agriculteurs, qu'il peut sembler superflu d'établir qu'elle leur est utile. Cependant elle est encore de la part d'un grand nombre d'entre eux l'objet d'une méfiance que l'on ne saurait trop s'appliquer à dissiper.

On peut ranger les industries en deux classes : celles qui ne changent que la forme des matières premières, celles qui en changent en outre la composition. Lorsqu'un ouvrier exécute une pièce de bois ou de métal, il transforme simplement la matière brute en un objet façonné ; la chimie n'intervient en rien dans son travail. Mais que l'on considère l'industrie métallurgique, par exemple : le fabricant jette dans son haut fourneau des minerais, qui seront, si l'on veut, des oxydes de fer mélangés d'argile, de calcaire, de silice ; il y joint souvent du calcaire et toujours un combustible tel que le coke ; au moyen d'une puissante soufflerie, une chaleur intense est entretenue dans la masse ; à des intervalles de temps réglés, on perce au bas du fourneau un trou de coulée, par lequel sort la fonte en fusion ; on recueille d'autre part le laitier, substance qui se fige en refroidissant et dans laquelle sont réunies toutes les impuretés des minerais et les cendres du combustible. Ici les matières premières ont changé et de forme et de composition. Le fer, d'abord uni à l'oxygène, devient libre, puis prend quelques centièmes de carbone pour faire de la fonte. L'argile, la chaux, les cendres, se combinent ensemble et constituent un silicate d'alumine et de chaux. Le combustible quitte l'état solide et forme avec l'oxygène de l'air de l'oxyde de carbone. Assurément il est avantageux pour le métallurgiste de connaître les métamorphoses subies par les matières qu'il emploie, car la première condition pour bien faire, et surtout pour faire mieux, est de comprendre ce que l'on fait. Qu'est-ce donc qui lui servira de guide et lui enseignera le secret de ses opérations? Ce rôle appartient à la chimie, car elle est la science des corps simples et de toutes les combinaisons qu'ils peuvent former par leur union.

D'une manière générale, on peut dire qu'une industrie est chimique ou, tout au moins, qu'elle appelle le secours de la chimie, chaque fois qu'elle entraîne quelque modification dans la constitution élémentaire des matières mises en œuvre. C'est ainsi que la teinture, la céramique, la métallurgie, la fabrication du verre, du papier, des cuirs et de bien d'autres produits, sont à divers degrés des industries chimiques.

L'industrie agricole nous offre-t-elle des caractères du même ordre? Son but est la production, par la culture du sol, d'un certain nombre d'espèces végétales et animales. Elle a ainsi des rapports avec les trois règnes. Examinons-la dans ces rapports.

Une graine a été semée. En quelques semaines, quelques mois, ou quelques

années, elle produit un végétal dont le poids vaut des milliers ou des millions de fois celui de la semence. Un apport considérable de matières a eu lieu par l'air et le sol. Ces matières ne se sont pas accumulées sans ordre. Bien au contraire, la plante est un être vivant qui a des organes chargés chacun de fonctions spéciales et dont toutes les parties travaillent avec un merveilleux ensemble : elle transforme les éléments qu'elle absorbe en des principes parfaitement définis et caractérisés; ce sont, par exemple, du sucre, de l'amidon, de la cellulose, des graisses, des huiles, des essences, des résines, des matières azotées comme l'albumine, une multitude d'acides et d'alcalis organiques.

L'assimilation des corps simples qui constituent ces substances, c'est-à-dire leur passage de l'air ou du sol dans les tissus végétaux, et leur réunion sous forme de composés si variés sont évidemment des phénomènes chimiques ; la plante est comme le laboratoire où s'accomplissent ces phénomènes.

On en peut dire autant des animaux. Le foin, les racines, les grains qu'ils consomment, sont transformés par eux en viande, en graisse, en lait, en laine, en travail mécanique. Par eux, par l'exercice de leurs fonctions respiratoire et digestive, commence la destruction des composés organiques, produits de l'assimilation végétale ; cette destruction s'achèvera plus tard par la pourriture des cadavres et la combustion lente des déjections, qui restitueront à l'air et au sol, sous leur forme première, les matériaux prêtés pour un temps aux plantes.

Quant au sol, il est aussi le siège de phénomènes chimiques de première importance. On en aura des preuves surabondantes, quand on le verra préparer les principes minéraux nécessaires à la nutrition végétale, quand on étudiera les actions multiples exercées dans son sein par l'oxygène atmosphérique, quand on découvrira chez lui la propriété d'absorber et de fixer les matières fertilisantes et de constituer par là un magasin véritable où les racines vont puiser suivant leurs besoins.

Ainsi, à quelque point de vue qu'on envisage l'industrie agricole, on la trouve reposant sur des transformations de corps, qui procèdent tantôt du simple au composé, tantôt du composé au simple, et qui sont toutes sous la dépendance des lois de la chimie.

De là il ne faut pas conclure à l'importance exclusive de cette science en agriculture. La physique, la météorologie, la géologie, la botanique, la mécanique, l'administration, le commerce, y doivent jouer un rôle considérable. Le domaine de l'agriculture est si vaste, qu'il donne place à toutes les sciences; un parfait agriculteur aurait le savoir universel.

On dira peut-être qu'on a fait de bonne agriculture, comme on a fabriqué de bon fer, longtemps avant que la chimie fût sortie de son berceau, et que par conséquent la chimie est au moins inutile. Cette objection paraît formidable à quelques-uns; elle n'est que spécieuse. Il a fallu des centaines de générations pour amener l'industrie au point où elle se trouvait au dernier siècle, il en a fallu deux ou trois pour lui donner l'essor extraordinaire dont nous sommes témoins; et cela par la seule raison que les générations antérieures n'ont pas connu les sciences physiques et naturelles qui nous guident aujourd'hui. Nos devanciers ont dépensé un temps et des efforts incroyables pour arriver à des

connaissances élémentaires; le secours des sciences nous assure des progrès plus rapides et plus aisés.

En ce qui concerne l'agriculture, les services que lui a rendus et que lui rend tous les jours la seule chimie, sont d'ailleurs manifestes et déjà nombreux.

C'est la chimie qui a fait connaître les aliments des plantes, les sources qui les fournissent et celles où il convient de les chercher. C'est la chimie qui a appris à déterminer la nature et la quantité des principes fertilisants contenus dans une matière donnée, le degré d'utilité et par suite la valeur vénale de chacun d'eux, en sorte qu'il y a aujourd'hui un prix courant pour l'azote, la potasse, les phosphates, et qu'une simple analyse fixe le coût rationnel d'un engrais. C'est la chimie qui a acquis des notions certaines sur la succession des récoltes, la fertilité des terres et une foule d'autres questions d'importance capitale pour l'agriculture. C'est elle encore qui sert de guide dans l'alimentation du bétail et dans tout ce qui touche à la production animale. Dira-t-on que son concours est superflu?

La chimie met en œuvre deux méthodes opposées d'investigation. Tantôt prenant des corps simples ou déjà composés, elle les réunit ensemble et en forme un composé plus complexe : elle fait alors une synthèse; tantôt elle sépare les divers éléments associés dans une substance pour déterminer la nature et la proportion de chacun d'eux : elle fait alors une analyse.

La première méthode n'a point encore servi dans les recherches agricoles. Ce n'est pas que la synthèse soit étrangère aux phénomènes qui intéressent l'agriculture ; loin de là, le développement des végétaux et des animaux, depuis le début de leur vie jusqu'à leur mort, est le plus admirable exemple de synthèse. Mais nous ne sommes guère que spectateurs de ce développement; la chaleur et la lumière du soleil, l'atmosphère et le sol en sont les agents principaux. Il ne faut pourtant pas trop restreindre ici la part de l'homme; par le travail de la terre, par les engrais, par les soins donnés aux plantes, il peut si bien favoriser la végétation, que des populations compactes trouvent à vivre sur des espaces qui seraient presque déserts si les forces de la production étaient abandonnées à elles-mêmes. L'agriculteur peut donc exercer une influence sensible sur la synthèse végétale ; il lui prépare, autant qu'il dépend de lui, les meilleures conditions. Mais il n'a pas un pouvoir plus étendu ; et, même dans sa sphère d'action, il n'est pas son maître ; il ne réussit qu'en obéissant aux lois naturelles.

Il en est tout autrement pour l'analyse. Si nous sommes impuissants à construire l'édifice végétal ou animal, nous nous entendons fort bien à le démolir, à en disjoindre les éléments, à les reconnaître et les mesurer. L'analyse sera donc notre principal instrument de recherche.

Les corps simples dont l'association forme les végétaux sont en assez petit nombre. Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, unis en proportions très variées, constituent tous les composés dits organiques, c'est-à-dire provenant d'une organisation vivante, que l'on rencontre dans les plantes. Plusieurs de ces composés renferment en outre du phosphore et du soufre. Qu'on joigne à ces corps quelques substances minérales tirées du sol, la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, les oxydes de fer et de manganèse, les acides sulfurique

chlorhydrique, nitrique, phosphorique, silicique, et l'on aura la liste à peu près complète des éléments d'une plante. Et les mêmes éléments, sans aucun autre, se retrouvent dans les animaux, puisque ceux-ci procèdent du règne végétal, directement quand ils se nourrissent de végétaux, indirectement quand ils mangent la chair des herbivores.

Il semble donc que l'analyse pratiquée par la chimie agricole se meuve entre d'étroites limites et qu'on puisse être aisément en possession de tous ses procédés. Il n'en est rien ; cette analyse présente, au contraire, de très sérieuses difficultés. Et d'abord elle comprend le dosage des principes immédiats. Or on sait combien sont délicates les recherches de ce genre. En second lieu, l'analyste rencontre, en chimie agricole, une difficulté toute spéciale, la petitesse des quantités qu'il a à saisir et à doser. L'air et le sol, les deux milieux qui alimentent les plantes, contiennent la plupart des principes nutritifs en des proportions extrêmement faibles. Par exemple, l'acide carbonique, source du carbone des végétaux, se trouve dans l'air à la dose de 3 dix-millièmes en volume, et l'ammoniaque, source d'une partie de leur azote, à la dose de 2 cent-millioniémes en poids; l'acide phosphorique existe, en général, dans la terre végétale à raison de 0,5 à 3 millièmes. La nature se montre, on le voit, très parcimonieuse en ce qui concerne les principes alimentaires des plantes, qui sont aussi ceux des animaux. L'extrême rareté de ces principes conduit naturellement à considérer les végétaux comme chargés de soutirer à l'air et au sol les éléments nutritifs partout disséminés, de les réunir et de les condenser pour les offrir aux animaux.

La chimie est bien loin d'avoir élucidé toutes les questions d'ordre scientifique qui touchent à la végétation. Ainsi elle n'a encore presque rien appris sur le travail intime de la cellule, sur les réactions par lesquelles l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'acide nitrique et les autres composés nutritifs produisent cette multitude de principes immédiats qu'on rencontre dans les végétaux. Mais, au point de vue pratique, notre ignorance sur ces sujets n'a pas des conséquences bien graves. Ce qui est essentiel pour l'agriculteur, dont le but est la production végétale, c'est de savoir quels aliments il doit donner aux plantes pour en favoriser le plus possible le développement. La solution de ce problème est aujourd'hui acquise. C'est là le plus grand service que l'agriculture pouvait attendre de la chimie.

DE L'ATMOSPHÈRE

L'atmosphère peut être étudiée à bien des points de vue divers. Je me propose seulement de rapporter un certain nombre de travaux dont elle a été l'objet et qui présentent pour l'agriculture un intérêt particulier. Me plaçant spécialement sur le terrain de la chimie, je passerai en revue les principes nutritifs qu'elle fournit aux végétaux, l'eau exceptée.

Il y a des phénomènes très importants dont l'atmosphère est le siège et qui intéressent l'agriculture à un haut degré ; ce sont ceux dont s'occupe la météorologie. Des faits de cet ordre, je n'en veux retenir qu'un seul, que nous ne devrons jamais perdre de vue dans notre étude : c'est que l'atmosphère est constamment en mouvement, circule de l'équateur aux pôles et des pôles à l'équateur, et qu'elle est ainsi soumise à un brassage continuel. Grâce à son extrême mobilité, elle vient au-devant des êtres privés de locomotion auxquels elle doit apporter des aliments ; et par suite du mélange incessant de ses couches et de la diffusion des gaz contenus dans son sein, elle présente toujours et partout une composition à peu près invariable, en sorte que les principes nutritifs gazeux sont distribués en tout temps sur toute la surface du globe.

I. — CONSTANCE DE LA COMPOSITION DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE EN OXYGÈNE ET AZOTE

Les expériences de Lavoisier, Gay-Lussac et Humbolt, Dumas et Boussingault, Bunsen, Regnault, ont établi la composition de l'air atmosphérique normal ; cet air est essentiellement un mélange d'oxygène et d'azote, renfermant 20,96 d'oxygène pour 79,04 d'azote en volume.

Les méthodes suivies par ces savants sont bien connues ; nous ne les décrirons pas. Nous rappellerons seulement comment il est démontré que l'atmosphère a une composition à peu près uniforme et invariable dans ses principaux éléments.

Vers 1847, Regnault entreprit des expériences en vue de rechercher si l'atmosphère renferme les mêmes proportions d'oxygène et d'azote en tous les points du globe terrestre. Il prépara à cet effet un grand nombre de tubes en verre permettant de prendre aisément des échantillons d'air, et les confia à desvoya-

geurs qui devaient se rendre dans les régions les plus diverses, avec mission de les remplir en des lieux déterminés. Ces tubes (fig. 1) avaient un volume d'environ

FIG. 1.

60 centimètres cubes et présentaient la forme figurée ci-dessus. Ils se terminaient à leurs deux extrémités par des pointes effilées, protégées par des coiffes en verre, lesquelles étaient fixées aux pointes au moyen de cire. Arrivé au lieu de l'expérience, l'opérateur séparait les coiffes du tube en ramollissant la cire à la flamme d'une lampe à alcool, adaptait un soufflet à l'une des pointes et faisait passer dans le tube une quantité d'air assez grande pour le bien purger de l'air primitif; après quoi il fermait les deux pointes en les étirant et replaçait les deux coiffes protectrices. L'étirage se faisait le plus près possible du corps du tube, de manière à éviter l'introduction par les pointes de gaz provenant de la combustion de la lampe. Remarquons que la fermeture s'obtenait sans le secours d'aucune matière organique, caoutchouc, corps gras, etc... C'était une condition indispensable; car toutes ces matières, ainsi que Regnault l'avait reconnu, absorbent à la longue l'oxygène. Les tubes étaient transportés dans des étuis; ils étaient renvoyés au laboratoire du Collège de France; l'analyse des échantillons d'air prélevés était faite avec la plus grande précision par la méthode eudiométrique.

Nous allons voir que l'air normal renferme en très faible quantité de l'acide carbonique. Dans ces expériences, Regnault ne pouvait avoir l'intention de doser ce gaz, et cela pour deux raisons, d'abord parce que le verre contient des bases qui l'absorbent à la longue, ensuite parce que la quantité qu'en renfermaient les échantillons était beaucoup trop faible pour permettre un dosage exact.

Les expériences ne furent pas aussi nombreuses que l'eût désiré Regnault : la révolution de 1848, qui éclata au moment où elles avaient lieu, vint les troubler. Elles établirent néanmoins d'une manière indubitable que la composition de l'air est sensiblement constante sur toute la surface du globe. Les variations constatées n'atteignaient guère que quelques dix-millièmes de la proportion d'oxygène, c'est-à-dire qu'elles étaient à peu près de l'ordre des erreurs possibles. Voici quelques chiffres extraits du mémoire de Regnault (*Annales de chimie et de physique*, 1853) :

		Oxygène dans 100 volumes d'air sec.
Paris et les environs.	Moyenne de plus de 100 analyses......	20,960
	Maximum..........................	20,990
	Minimum..........................	20,913
Montpellier, Lyon, Berlin, Madrid, Genève.	Maximum.	21,000
	Minimum........	20,903

Toulouse, Méditerranée, Alger, océan Atlantique, République de l'Équateur, mers du Sud, mers Polaires (capitaine James Ross)..	résultats compris entre les mêmes limites.

Résultats anormaux présentés par 4 échantillons d'air.

Rade de Toulon..	20,85
Port d'Alger..	20,40
Golfe du Bengale..	20,46
Bords du Gange..	20,38

Ces résultats présentent le plus haut intérêt pour la physique du globe. Il existe, en effet, des causes importantes qui tendent à faire varier, les unes dans un sens, les autres en sens inverse, la quantité d'oxygène répandu dans l'atmosphère. La respiration des animaux, les combustions diverses, l'oxydation de certaines roches, la diminuent; la végétation produit un effet contraire. On pourrait donc craindre que la composition normale ne vînt à être assez modifiée en certains points pour sortir des limites entre lesquelles la vie animale est possible. Les expériences de Regnault prouvent qu'il n'y a pas lieu de s'alarmer sur ce point. On s'explique d'ailleurs ce résultat, si l'on considère que l'atmosphère est sillonnée par d'immenses courants, qui la brassent sans cesse et qui favorisent singulièrement le mélange des gaz qu'elle renferme.

Mais avec les siècles les variations du taux d'oxygène dans l'ensemble de notre atmosphère ne pourraient-elles pas devenir dangereuses et menacer de changer l'équilibre du monde vivant? « Quelques calculs, qui ne peuvent avoir une précision bien absolue, sans doute, mais qui reposent néanmoins sur un ensemble de données suffisamment certaines, vont montrer jusqu'où il conviendrait de pousser l'approximation de l'analyse pour atteindre la limite où les variations d'oxygène pourraient se manifester d'une manière sensible.

« L'atmosphère est sans cesse agitée; les courants, excités par la chaleur, par les vents, par les phénomènes électriques, en mêlent et en confondent sans cesse les diverses couches. C'est donc la masse générale qui devrait être altérée pour que l'analyse pût indiquer des différences d'une époque à une autre.

» Mais cette masse est énorme. Si nous pouvions mettre l'atmosphère tout entière dans un ballon et suspendre celui-ci à une balance, il faudrait pour lui faire équilibre dans le plateau opposé 581 000 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté.

» Supposons maintenant avec M. B. Prévost que chaque homme consomme 1 kilogramme d'oxygène par jour, qu'il y ait mille millions d'hommes sur la terre et que, par l'effet de la respiration des animaux et la putréfaction des matières organiques, cette consommation attribuée aux hommes soit quadruplée.

» Supposons, de plus, que l'oxygène dégagé par les plantes vienne seulement compenser l'effet des causes d'absorption d'oxygène oubliées dans notre estimation; ce sera mettre bien haut, à coup sûr, les chances d'altération de l'air. Eh bien, dans cette hypothèse exagérée, au bout d'un siècle, tout le genre

humain réuni et trois fois son équivalent n'auraient absorbé qu'une quantité d'oxygène égale à 15 ou 16 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté, tandis que l'air en renferme près de 134 000.

» Ainsi prétendre qu'en y employant tous leurs efforts les animaux qui peuplent la surface de la terre pourraient en un siècle souiller l'air qu'ils respirent, au point de lui ôter la huit-millième partie de l'oxygène que la nature y a déposé, c'est faire une supposition infiniment supérieure à la réalité. » (Dumas et Boussingault, *Annales de chimie et de physique*, 1841.)

D'après cela, il faudrait attendre mille ans pour avoir à constater une diminution d'un huit-centième, et cette diminution ne serait pas nettement saisissable par nos moyens actuels d'analyse. Nous sommes donc loin encore de pouvoir connaître les variations séculaires du taux de l'oxygène aérien.

Pour déterminer ces variations, les dosages, exécutés par les procédés aujourd'hui en usage, devraient s'étendre à une période de plusieurs milliers d'années.

II. — ACIDE CARBONIQUE DE L'ATMOSPHÈRE

Outre l'oxygène et l'azote, l'atmosphère renferme, en proportions extrêmement faibles, un certain nombre de substances qui jouent un rôle considérable dans les phénomènes de la végétation.

Au premier rang se place l'acide carbonique; nous verrons plus tard que c'est lui qui fournit aux plantes un de leurs aliments indispensables, le carbone.

Il est facile d'en démontrer l'existence dans l'atmosphère. Il suffit de faire barboter de l'air ordinaire dans de l'eau de baryte pour que cette eau se trouble aussitôt. Le précipité formé est du carbonate de baryte.

Thénard, en 1812, a le premier donné une méthode de dosage de l'acide carbonique de l'air. Il faisait le vide dans un ballon de 10 litres et y laissait ensuite rentrer l'air ambiant. Il y introduisait un peu d'eau de baryte, agitait pour faciliter l'absorption de l'acide, qui dans ces conditions est assez lente, puis filtrait la liqueur à l'abri de l'air pour séparer le carbonate produit. Une partie du précipité adhérait aux parois du ballon; on la reprenait par un acide. La proportion d'acide carbonique trouvée fut de 4 dix-millièmes en volume.

Théodore de Saussure se servit de cette méthode, en opérant sur un volume de 35 à 45 litres d'air, pour étudier les variations du taux de gaz carbonique suivant les heures du jour, l'état de l'atmosphère, la situation des lieux, etc. Il fut conduit à des résultats fort différents entre eux, variant de 3 à 6 dix-millièmes, et paraissant établir des relations entre le taux d'acide carbonique dans l'atmosphère et l'activité de la végétation. Il est reconnu aujourd'hui que les écarts trouvés par Saussure ne se produisent pas réellement et doivent être attribués à l'imperfection de sa méthode.

Brunner a le premier imaginé un procédé qui permet d'opérer sur des volumes gazeux beaucoup plus grands (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. III). Au moyen d'un aspirateur à écoulement d'eau, il faisait passer un courant d'air sec à travers des tubes contenant de la chaux éteinte, légèrement

humectée. L'augmentation de poids de ces tubes après le passage d'une masse d'air dont le volume était exactement mesuré par l'aspirateur, donnait le poids d'acide carbonique fixé, par suite le taux cherché. Brunner obtint des nombres compris entre 3 et 4 dix-millièmes.

M. Boussingault perfectionna ce procédé en employant comme absorbant de la ponce potassée. En vertu de sa porosité, la ponce, très légère par elle-même, emmagasine une grande quantité de potasse qui a tout entière son effet utile. Sans avoir à augmenter le poids des tubes, c'est-à-dire sans diminuer l'exactitude des pesées, on peut absorber avec la ponce une plus grande quantité d'acide carbonique, par suite expérimenter sur un plus grand volume d'air. M. Boussingault, opérant sur 400 litres environ, obtint des chiffres très voisins de ceux de Brunner; il trouva en moyenne 1/10 d'acide carbonique de plus la nuit que le jour. Il voulut savoir si l'énorme quantité d'acide carbonique produit dans Paris peut en vicier sensiblement l'atmosphère. Des documents officiels lui permirent de calculer que la production journalière de ce gaz, tant par la respiration des habitants et des animaux que par la combustion des foyers, y était, en 1844, d'environ 2 944 600 mètres cubes. Sans la diffusion, ce volume y aurait formé à la surface du sol une couche de $0^m,85$ d'épaisseur.

Or les expériences exécutées simultanément à Paris par M. Boussingault et en pleine campagne à Andilly (Seine-et-Oise) par M. Léwy, montrèrent qu'en moyenne la proportion d'acide carbonique était très sensiblement la même dans les deux localités; pour 100 d'acide carbonique trouvé à Paris, il y en avait 92 à la campagne. La différence s'accentuait par les temps calmes, particulièrement les jours de brouillard. La corruption de l'air des grandes villes ne vient donc pas du gaz carbonique; elle est due aux miasmes innombrables qui y sont répandus.

En Allemagne, M. Pettenkofer, puis M. Schulze ont entrepris des dosages par une méthode nouvelle fondée sur l'emploi des liqueurs titrées. M. Schulze a publié le premier, vers 1873, des résultats qui approchent de très près de ceux que nous regardons aujourd'hui comme les plus exacts. Il opère sur 4 litres d'air seulement, qu'il laisse pendant vingt-quatre heures en contact avec de l'eau de baryte. Il dose ensuite la baryte demeurée libre au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique, introduite avec un peu de teinture de curcuma dans le flacon même qui contient l'air en expérience. Il déduit de là le taux d'acide carbonique. Voici ses moyennes pour une série de quatre années d'observations journalières faites à Rostock :

	Acide carbonique dans 10 000 volumes d'air.
1868 (dernier trimestre)........	2,89
1869 (année entière)...........	2,87
1870 —	2,90
1871 (six premiers mois)........	3,01
Moyenne générale.......	2,92

M. Risler, opérant par la même méthode à Calèves, près Nyon (Suisse), a

trouvé une moyenne générale de 3,035 pour une période d'une année complète (août 1872 à juillet 1873) (*Comptes rendus*, mai 1882).

Des nombres extrêmement voisins de ceux-là ont été obtenus récemment par M. Reiset (*Annales de chimie et de physique*, juin 1882). Ils résultent d'une longue série d'expériences exécutées avec le plus grand soin par une méthode qui tient à la fois de la précédente et de celle de Brunner. Un grand aspirateur de 600 litres appelle l'air extérieur et le fait barboter, après dessiccation sur la ponce sulfurique, dans une dissolution de baryte exactement titrée et saturée de carbonate neutre. Après le passage de l'air, la liqueur est extraite des barboteurs; ceux-ci sont lavés à deux reprises et les eaux de lavage sont réunies à l'eau de baryte. On dose la baryte restée libre, dans le liquide clair décanté après repos, par l'acide sulfurique titré et la teinture de tournesol.

M. Reiset a construit un barboteur spécial à trois boules, contenant 300 centimètres cubes de liquide, qui fonctionne convenablement, mais ne permet pas

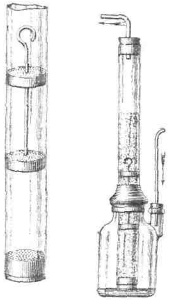


Fig. 2.

une absorption très rapide de l'acide carbonique; avec cet appareil, une expérience dure de dix à douze heures. Pour opérer plus vite sur un même volume de 600 litres d'air, il fait usage d'un barboteur analogue à celui qui m'a servi pour le dosage de l'ammoniaque atmosphérique; dans cette disposition (fig. 2) l'air est aspiré à travers trois disques en platine percés de trous très petits; l'eau de baryte se trouve soulevée sous la forme d'une mousse éminemment propre à l'absorption du gaz carbonique. La supériorité du procédé de M. Reiset réside tant dans la méthode même que dans l'emploi d'un certain nombre d'appareils perfectionnés, qui permettent d'atteindre une grande précision dans les mesures. On peut admettre avec toute confiance les résultats qu'il a fournis et dont voici le résumé :

I. — STATION DES CHAMPS (altitude 100 mètres).
ÉCORCHEBOEUF (Seine-Inférieure).

	Nombre d'expériences.	Acide carbonique dans 10 000 volumes d'air.
Septembre 1872 à août 1873	92	2,942
Juin à novembre 1879	91	2,977
Juin à septembre 1880	37	2,968
Moyenne générale	»	2,962
Minimum (2 septembre 1879, expérience de jour, vent N.-N.-E., pas de nuages)	»	2,743
Maximum (23 juillet 1880, expérience de nuit, vent O., temps calme, brume de *chaleur*)	»	3,51

II. — STATION A PARIS

	Acide carbonique dans 10 000 volumes d'air.
22 expériences, moyenne	3,057
Minimum (31 mai 1875)	2,913
Maximum (27 janvier 1879, époque de la plus active combustion dans les foyers domestiques)	3,516

Les maxima et minima qui figurent dans ce tableau représentent des proportions exceptionnelles. Les oscillations normales se font entre 2, 8 et 3. Ces oscillations sont plus soudaines et plus nombreuses pendant la saison d'été.

Comme conclusion pratique, M. Reiset dit lui-même que « si l'on veut étudier les relations qui peuvent exister entre ces variations et les différents états de l'atmosphère, on devra employer des méthodes rigoureuses permettant d'affirmer *tout au moins l'exactitude des cent-millièmes* ».

Enfin MM. Müntz et Aubin ont dernièrement mis en pratique un excellent procédé au moyen duquel on peut exécuter des déterminations précises en tous lieux et étudier l'importante question de la répartition de l'acide carbonique dans l'atmosphère (*Annales de chimie et de physique*, juin 1882). Ce procédé est fondé sur l'absorption de l'acide carbonique par la ponce potassée, le dégagement ultérieur et la mesure en volume du gaz absorbé. Divers expérimentateurs ont reconnu que le dosage en poids de l'acide carbonique déduit de pesées successives de tubes à ponce présentait un inconvénient grave. Cette substance absorbe, en effet, l'oxygène de l'air sans doute par une suroxydation des oxydes de fer et autres qui s'y trouvent; de là des erreurs en plus dans les résultats. Le procédé de MM. Müntz et Aubin échappe à cette critique. La ponce est contenue dans un tube de verre d'environ 1 mètre de longueur sur $0^{m},02$ de diamètre, lequel est étiré à ses deux extrémités. On y fait passer un volume connu d'air au moyen d'un gazomètre jaugé; après quoi on ferme le tube à la flamme d'une lampe à alcool. Les tubes sont préparés au laboratoire, peuvent être expédiés dans une station quelconque où un opérateur note le volume d'air aspiré et procède à la fermeture, et sont ensuite renvoyés au laboratoire, où sont

exécutés les dosages. On provoque le dégagement de l'acide carbonique en décomposant à 100 degrés le carbonate de potasse par l'acide sulfurique et on recueille le gaz en faisant le vide dans l'appareil au moyen d'une trompe à mercure. Cette manière d'opérer est analogue à celle que j'emploie pour doser l'acide carbonique dans les analyses courantes.

Appliquant ce procédé à la détermination de l'acide carbonique dans les couches inférieures de l'atmosphère, MM. Müntz et Aubin sont arrivés aux mêmes résultats que M. Reiset :

	Acide carbonique dans 10 000 volumes d'air
Mai à novembre 1881 (plaine de Vincennes)....	2,84
Février à décembre 1881 (cour d'une ferme)...	2,98
Décembre 1880 à juin 1881 (Paris, quartier populeux)............................	3,19

Dans les couches élevées de l'atmosphère, au sommet du Pic du Midi (2877 mètres), ils ont trouvé en moyenne 2,86, chiffre extrêmement voisin de celui qu'ils avaient obtenu dans la plaine de Vincennes. Durant ces expériences, la direction du vent et l'état de l'atmosphère ont éprouvé les variations ordinaires; on a donc opéré dans des circonstances diverses, et cependant le taux d'acide carbonique est resté sensiblement constant.

Ainsi se trouvent controuvés les résultats de M. Truchot, d'après lesquels la proportion d'acide carbonique diminuerait dans l'air à mesure que l'altitude augmente.

Tout récemment (*Comptes rendus*, 18 juin 1883), MM. Müntz et Aubin viennent de faire connaître les taux d'acide carbonique aérien trouvés par leur méthode dans des pays très divers. Les prises d'acide carbonique ont été faites par les missions qui ont été observer le dernier passage de Vénus sur le soleil ; les analyses ont été exécutées à Paris par les auteurs de la méthode. Voici les résultats obtenus :

	Moyennes.	
	Jour.	Nuit.
Haïti.....................	2,704	2,920
Floride..................	2,897	2,947
Martinique...............	2,735	2,850
Mexique..................	2,665	2,860
Santa-Cruz (Patagonie).....	2,664	2,670
Chubut (Patagonie)........	2,790	3,120
Chili......................	2,665	2,820

La moyenne des résultats trouvés pour les stations de l'hémisphère nord est **2,82**, chiffre extrêmement voisin de la moyenne obtenue en France par le même procédé. La moyenne correspondant à l'hémisphère sud est **2,71**. La différence entre ces deux nombres est assez grande pour ne devoir pas être imputée à des erreurs d'observation. Si ces résultats sont bien exacts, on en

déduira que l'hémisphère sud est un peu moins riche en acide carbonique que l'hémisphère nord. Je trouve là une confirmation de la théorie qu'on va voir sur les échanges d'acide carbonique entre l'atmosphère et les mers. Il suit de cette théorie que la température des mers entre en ligne de compte dans la teneur de l'atmosphère en acide carbonique ; dans l'hémisphère sud, les eaux marines étant plus froides que dans l'hémisphère nord, la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau est augmentée et l'air se trouve appauvri.

De tout ce qui précède, il résulte que les dosages d'acide carbonique aérien, exécutés depuis un certain nombre d'années, ont fourni des nombres compris entre des limites qui se sont resserrées de plus en plus. C'est là une preuve importante en faveur de l'exactitude des expériences les plus récentes.

Concluons, comme nous l'avons fait déjà à propos de l'oxygène, que l'acide carbonique est répandu dans l'atmosphère d'une manière à peu près uniforme. Gay-Lussac a depuis longtemps expliqué cette uniformité par les mouvements incessants qui s'y produisent soit dans le sens horizontal, soit dans le sens vertical, et par la circulation des immenses courants aériens qui constituent les vents réguliers. Ces explications sont satisfaisantes, surtout si l'on considère que les causes qui tendent à détruire l'homogénéité de l'air agissent lentement, tandis que l'agitation est énergique. Nous allons voir néanmoins qu'il est bon de fortifier encore notre conclusion.

Cherchons à nous faire une idée de l'activité de la circulation de l'acide carbonique entre l'air et le monde vivant.

L'atmosphère terrestre, ramenée en tous points à la pression de 760 millimètres et à la température de zéro, aurait une épaisseur uniforme de 8000 mètres.

On voit par là qu'au taux de 3 dix-millièmes d'acide carbonique, elle renfermerait par hectare 48 000 kilogrammes de ce gaz, soit 13 000 kilogrammes environ de carbone. D'un autre côté, M. Boussingault a calculé qu'une terre soumise à l'assolement de cinq ans (*plante sarclée, blé, trèfle, blé, avoine*) aurait emprunté à l'air dans ce laps de temps 8400 kilogrammes de carbone pour les récoltes proprement dites et 2300 kilogrammes pour les résidus (*racines, détritus*, etc.), soit au total 10 700 kilogrammes. Dans ces conditions, le cube d'air qui couvre un hectare pourrait subvenir aux besoins en carbone des plantes sous-jacentes pendant près de six ans et demi. Si l'on étendait ce raisonnement à la totalité de la surface terrestre, cette durée augmenterait beaucoup, car il faudrait tenir compte de ce fait qu'une portion assez faible du globe est couverte de végétaux et que toutes les terres n'ont pas, à beaucoup près, une aussi active végétation que celle de Bechelbronn, prise pour exemple par M. Boussingault. Le calcul grossier que nous venons de faire n'en prouve pas moins que, relativement au stock d'acide carbonique réparti dans l'atmosphère, la consommation annuelle du chef des plantes est représentée par une fraction importante. Sans doute, il y a restitution d'acide carbonique à l'air ; la décomposition des végétaux et des déjections animales, toutes les combustions spontanées en fournissent. Néanmoins on peut concevoir que, ces causes de variations en sens contraires n'agissant pas d'une manière parfaitement simultanée et correspondante, il y ait à certains moments comme des oscillations de

part et d'autre d'un taux moyen. Par exemple, la vie des plantes est presque suspendue pendant plusieurs mois de l'année et prend une grande activité pendant plusieurs autres; les causes de restitution de l'acide carbonique varient bien de même en intensité avec la température, mais non sans doute de manière à compenser rigoureusement les variations de consommation.

Eh bien, je pense qu'il y a un régulateur chargé de faire disparaître ou tout au moins d'atténuer considérablement de pareilles inégalités, contribuant avec le brassage incessant de l'atmosphère à maintenir la constance du taux de l'acide carbonique, mais agissant d'une manière plus efficace encore parce qu'il peut tout à la fois fournir ce gaz si son taux vient momentanément à diminuer et l'absorber dans le cas contraire; ce régulateur, c'est la mer.

Lorsqu'on expose de l'eau, tenant en suspension un carbonate neutre terreux substance insoluble, à l'action d'une atmosphère plus ou moins riche en acide carbonique, une certaine quantité de ce gaz est fixée par le carbonate pour former du bicarbonate, qui est dissous. Inversement, si l'on dépouille l'atmosphère d'acide carbonique, du carbonate neutre se précipite. Des expériences très simples mettent ces faits en évidence. Par exemple, qu'on fasse barboter dans de l'eau de Seine, laquelle contient du bicarbonate de chaux dissous, de l'air décarbonaté, l'eau se trouble, du carbonate neutre est précipité; qu'on y fasse ensuite passer un courant d'acide carbonique, le trouble disparaît rapidement. Ainsi, à la faveur de l'acide carbonique, les carbonates terreux se bicarbonatent et se dissolvent. J'ai montré (*Comptes rendus*, 1872) qu'une loi mathématique préside à ces phénomènes. Dans ces sortes d'expériences, à chaque taux d'acide carbonique de l'atmosphère correspond une proportion déterminée de bicarbonate formé. Si ce taux croît ou décroît, la quantité de bicarbonate varie dans le même sens, jusqu'à ce que l'acide carbonique ait dans l'atmosphère une tension donnée; cette tension, qui a une valeur bien définie pour chaque température, est précisément la tension de dissociation du bicarbonate dont il s'agit pour cette même température. J'ai donné l'expression de la loi mathématique qui régit ces décompositions et ces absorptions dans le cas du carbonate de chaux et dans celui du carbonate de baryte. Nous reviendrons plus tard sur ces sujets particuliers.

Cela posé, j'ai déterminé, à diverses reprises, la teneur de l'eau de mer en acide carbonique et son titre alcalin; j'y ai trouvé par litre 98^{mg},3 d'acide carbonique engagé presque en entier dans des bicarbonates. En vertu de la loi dont nous venons de parler, un équilibre tend sans cesse à se produire entre l'acide carbonique de l'atmosphère et celui des bicarbonates marins. Plusieurs causes perturbatrices, agissant en sens contraires, pourraient, avons-nous dit, s'opposer d'une manière sensible à l'établissement de cet équilibre; la mer intervient pour les faire disparaître. L'acide carbonique diminue-t-il dans l'atmosphère, les bicarbonates de la mer en fournissent; augmente-t-il, les carbonates neutres en absorbent. Par les échanges continuels qui s'accomplissent entre elle et l'air, la mer concourt à maintenir la constance de la proportion d'acide carbonique aérien et apparaît comme jouant le rôle d'un grand régulateur.

Mais la condition essentielle que doit remplir tout régulateur agissant comme réservoir est de posséder un approvisionnement de l'élément à régler, fluide,

calorique ou force vive, beaucoup plus considérable que les quantités de cet élément qui constituent les variations. A l'égard de l'acide carbonique, la mer satisfait certainement à cette condition. En admettant, en effet, qu'étendue sur toute la surface du globe en une couche uniforme, la mer ait une profondeur de 1000 mètres et que l'atmosphère, dans toutes ses parties, renferme 3 dix-millièmes d'acide carbonique, on trouve que la quantité de ce gaz tenue en réserve par les eaux marines et pouvant s'en exhaler en vertu de la dissociation est dix fois supérieure à celle qui existe dans l'air. Quoique ce calcul n'ait rien d'absolu, il autorise certainement à conclure que la mer est beaucoup plus riche que l'atmosphère en acide carbonique disponible et peut dès lors exercer la fonction de régulateur que je lui prête.

Ainsi d'un côté les mouvements de notre atmosphère et de l'autre le rôle que joue la mer nous défendent contre des variations brusques du taux de l'acide carbonique aérien qui tiendraient à des causes momentanées ou locales. Mais les variations à longue échéance, lentes et continues, qu'on pourrait appeler séculaires, nous sont inconnues, et, s'il en existe, nous n'apercevons aucune influence qui les combatte. Admettons que la vie végétale et animale et la destruction des matières organisées qui la suit, forment un cycle fermé, et n'entraînent ni perte ni gain d'acide carbonique; il reste encore bien des causes importantes de variations séculaires. D'une part, les volcans et la combustion de la houille sont des sources abondantes d'acide carbonique; d'autre part, la carbonatation de certaines roches et la formation des tourbières, dans lesquelles la restitution du carbone emprunté à l'air par les végétaux n'a plus lieu, en immobilisent pour toujours de grandes quantités. Quelle est l'importance de ces phénomènes, dans quel sens agit leur résultante? Nous n'avons actuellement aucun moyen de le savoir; des dosages exécutés avec une extrême précision, par les mêmes méthodes et à des époques très éloignées les unes des autres, pourront peut-être le révéler. Il est certain que notre atmosphère a été, dans les temps primitifs, beaucoup plus riche en acide carbonique qu'elle ne l'est aujourd'hui; d'abord une énorme quantité de ce gaz a été fixée lors de la formation des roches calcaires; en second lieu, nous trouvons dans la terre des restes de plantes anciennes, dont le développement a été bien plus considérable que celui des représentants actuels des mêmes espèces et peut être attribué à l'abondance de l'acide carbonique aérien. Par des influences que nous connaissons imparfaitement et que nous ne pouvons mesurer, notre atmosphère s'est fortement appauvrie en acide carbonique. Cet appauvrissement continue-t-il encore, et, s'il en est ainsi, ira-t-il jusqu'au point où il causerait la ruine de la végétation et par suite la fin de toute vie à la surface de la terre? La solution de ces problèmes d'un si haut intérêt nous échappe absolument. Elle ne pourra être donnée que par les générations qui viendront longtemps après nous.

III. — ACIDE NITRIQUE DE L'ATMOSPHÈRE

Nous arrivons maintenant à l'étude de substances, l'acide nitrique et l'ammoniaque, qui sont répandues dans l'atmosphère en quantités pour ainsi dire infi-

nitésimales. Elles n'en ont pas moins une importance capitale ; car elles sont la source d'un aliment indispensable à la végétation, l'azote.

En raison de leur extrême rareté, on ne leur a pas d'abord attribué un rôle considérable et l'on ne s'est pas appliqué à en mesurer les proportions. Mais après la leçon mémorable de M. Dumas, concertée avec M. Boussingault, sur la statique chimique des êtres organisés (1841), après les écrits classiques de Liebig, ces composés ont pris une place importante dans les travaux de chimie agricole.

Leur proportion est infime, à la vérité, mais il ne faut pas oublier que l'atmosphère terrestre supposée à 760 millimètres et à zéro aurait un volume d'un milliard de milliards de mètres cubes. Si l'on multiplie par ce facteur les 2 ou 3 centièmes de milligramme d'ammoniaque qui existent dans 1 mètre cube d'air, on arrive à un chiffre représentant une fraction notable de l'azote consommé annuellement par les végétaux. Il ne faut pas oublier non plus que les plantes ont une faculté merveilleuse qui leur permet d'aller chercher les principes fertilisants dont elles ont besoin, dans des milieux qui n'en contiennent que des traces. Par exemple, la potasse, l'acide phosphorique, suffisent à nourrir une récolte, encore bien qu'ils soient disséminés dans le sol en quantités si minimes que sans des précautions toutes spéciales ils échapperaient à l'analyse ; 200 kilogrammes d'acide phosphorique fertilisent, si les autres éléments nécessaires ne manquent pas, un hectare de terre dont le poids varie de 2 à 4 millions de kilogrammes. La même faculté s'exerce à l'égard des principes contenus dans l'atmosphère. C'est ainsi qu'on peut regarder les végétaux comme ayant pour mission de rassembler les principes épars, perdus pour ainsi dire dans l'air et le sol, et d'en composer des aliments pour les animaux.

Liebig a découvert l'acide nitrique dans les pluies d'orage ; M. Bence Jones et M. Barral l'ont trouvé ensuite dans toutes les pluies. Comme l'ammoniaque est, en équivalents, beaucoup plus abondante que l'acide nitrique dans l'atmosphère, cet acide ne peut y exister à l'état libre. En réalité, il y a dans l'air du nitrite et du nitrate d'ammoniaque. Le nitrate est un sel dénué de tension de vapeur à la température ordinaire. M. Boussingault l'a démontré par le procédé très simple que voici : on dessèche une certaine quantité de cette substance et, pour que sa dessiccation soit parfaite, on l'enferme pendant quelque temps sous une cloche avec du chlorure de calcium ou de la potasse caustique. On la pèse alors, puis on l'abandonne à l'air en la recouvrant simplement d'une feuille de papier pour la préserver des poussières. Après un temps assez long, on la dessèche avec les mêmes précautions que la première fois et l'on repèse. On ne constate aucune différence de poids. Pour peu que le nitrate d'ammoniaque eût une tension de vapeur, on trouverait une perte notable. Ce corps ne peut donc exister dans l'air qu'à l'état solide, à l'état de poussières extrêmement ténues que la moindre agitation maintient en suspension.

Quelle est la source de l'acide nitrique aérien ? Ce ne peut être la mer : elle est alcaline, elle contient en abondance des carbonates qui auraient plutôt pour fonction de fixer cet acide. Ce ne sont pas les continents : les bicarbonates de potasse, de chaux, de magnésie, y sont presque partout diffusés. Il faut donc que l'acide nitrique prenne naissance dans l'atmosphère même.

Une expérience bien connue, due à Cavendish, prouve que sous l'influence de l'étincelle électrique l'azote et l'oxygène de l'air peuvent entrer directement en combinaison. Une petite masse d'air est enfermée dans un tube de verre en forme de V renversé (fig. 3), plongeant dans le mercure par ses deux extrémités

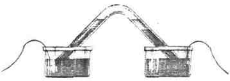


FIG. 3.

et contenant un peu de potasse en dissolution. En faisant communiquer une des branches du tube avec une machine électrique, l'autre avec le sol, on fait passer une série d'étincelles à travers l'air confiné. On voit bientôt le mercure s'élever dans le tube ; de l'acide nitrique s'est formé et combiné à la potasse. Si dans cette expérience on n'avait pas soin d'absorber l'acide nitrique à mesure qu'il prend naissance, la combinaison produite par l'étincelle s'arrêterait bientôt, attendu que, par une de ces actions inverses dont on connait bien des exemples, cette même étincelle possède aussi la propriété de décomposer le gaz nitreux.

L'expérience de Cavendish peut se reproduire sous une autre forme qui conduit à des résultats plus nets. L'air est enfermé dans un ballon renversé (fig. 4), d'une capacité déterminée, dont le col contient un peu d'eau et au milieu duquel

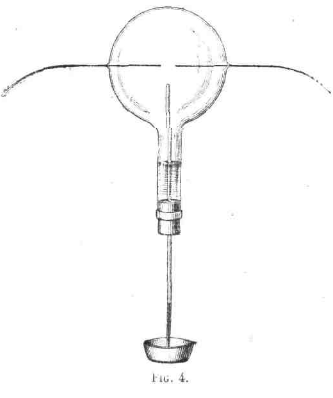


FIG. 4.

jaillit une forte étincelle produite par une bobine Ruhmkorff et 3 ou 4 éléments Bunsen; un tube de verre traverse le bouchon qui ferme le ballon et plonge

au fond d'un godet. On note la température du laboratoire et la pression barométrique ; puis on verse du mercure dans le godet de manière à obstruer le tube. Le volume d'air confiné est parfaitement connu. On fait passer l'étincelle. Le mercure s'élève dans le tube ; quand il s'arrête, ce qui arrive après deux ou trois jours, on met fin à l'expérience et l'on observe la pression barométrique, la température et la hauteur du mercure dans le tube. Ces données recueillies, on déduit par le calcul la diminution subie par le volume gazeux ; un examen ultérieur des gaz démontre que la totalité de l'oxygène a disparu.

Dans cette expérience, il se produit à la fois de l'acide nitreux et de l'acide nitrique, qui se dissolvent dans l'eau. L'analyse du liquide permet de déterminer la proportion de chacun des deux acides. On en déduit le volume total d'azote et d'oxygène entrés en combinaison. Ce volume représente exactement la contraction observée. On pourrait se demander quels sont exactement les composés nitreux qui se produisent sur le passage de l'étincelle. Mais peu nous importe qu'il se fasse du bioxyde d'azote, de l'acide azoteux ou de l'acide hypoazotique, car tous ces produits se transforment finalement en acide nitrique.

Il est tout naturel de penser que les mêmes phénomènes se produisent dans l'atmosphère, mais avec une énergie incomparablement plus grande ; car les étincelles qui constituent les éclairs sont souvent longues de plusieurs kilomètres. Les décharges électriques sont, en outre, beaucoup plus fréquentes dans la zone équatoriale du globe que dans nos pays. Il y a pour cette zone des saisons où chaque jour a son orage, et M. Boussingault affirme qu'un observateur qui aurait l'ouïe suffisamment fine pourrait y entendre le bruit continu du tonnerre. La région intertropicale est donc un foyer de production nitreuse très intense. Le nitrate et le nitrite d'ammoniaque qui en résultent, sont emportés de là dans les deux hémisphères par les vents réguliers ou accidentels.

L'étincelle électrique n'est pas la seule influence sous laquelle l'azote et l'oxygène puissent s'unir directement. Chaque fois que ces deux gaz se trouvent en présence à une haute température, ils se combinent en partie, et, si l'étincelle produit cette combinaison, c'est sans doute à cause de la chaleur qu'elle dégage. Ainsi, lorsque dans l'eudiomètre la proportion de mélange explosif dépasse une certaine limite, la température devenant trop élevée au moment de la détonation, de l'acide nitrique prend naissance. C'est pour la même raison que, dans son expérience célèbre sur la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, Lavoisier put recueillir, pour 200 grammes d'eau, un poids de ce même acide correspondant à 3 grammes de nitrate de potasse ; l'hydrogène et l'oxygène employés, recueillis sur l'eau, contenaient de l'azote qui se combinait à l'oxygène. Au reste, M. Bence Jones, M. Chevreul et d'autres savants ont démontré que cette combinaison a lieu dans toutes les combustions vives à l'air libre. Mais l'acide nitrique ainsi produit est en si faible quantité, qu'on peut, dans l'étude des phénomènes naturels, regarder les décharges atmosphériques comme étant son unique source.

On n'a pas réussi jusqu'à présent à doser convenablement l'acide nitrique répandu dans l'atmosphère. Cela tient sans doute à un fait sur lequel je crois bon d'insister. Lorsqu'on veut retenir un gaz dilué dans de l'air, tel que de l'acide carbonique ou de l'ammoniaque, il suffit de le faire barboter dans la dissolution

d'un réactif capable de le fixer. On se rend facilement compte de cette absorption. Quelque théorie qu'on admette sur la constitution des gaz, il est certain que leurs molécules sont douées d'une grande mobilité et que, dès qu'elles sont dans le voisinage d'un absorbant, elles se précipitent sur lui. Par exemple, une bulle d'air contenant de l'acide carbonique se présente dans une dissolution de potasse; les molécules d'acide qui occupent la périphérie de la bulle et qui sont en contact immédiat avec le liquide sont absorbées; d'autres viennent instantanément prendre leur place et s'absorber comme elles dans le liquide, et ainsi de suite; si la bulle est suffisamment petite et si son passage dans le réactif est suffisamment prolongé, l'air sortira complètement dépouillé d'acide carbonique. Tout ce jeu suppose que les molécules de la substance à absorber sont douées de mobilité propre, c'est-à-dire qu'elles sont gazeuses ou en tension. Or, nous l'avons dit, le nitrate d'ammoniaque existe dans l'air à l'état de poussière cristalline, sans tension. Voilà pourquoi il ne peut s'absorber par les moyens ordinaires.

J'ai reproduit souvent une expérience très simple, qui est relative au même sujet et qui me paraît bien démonstrative. Un courant d'air barbote dans une

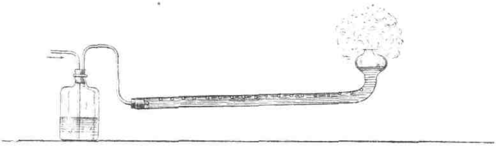


FIG. 5.

dissolution d'acide nitrique très concentrée enfermée dans un flacon et arrive bulle à bulle dans un tube légèrement incliné sur l'horizontale et plein d'une dissolution d'ammoniaque (fig. 5).

A peine une bulle aura pénétré dans le tube, l'acide nitrique dont elle est chargée se précipitera, croirait-on, sur l'ammoniaque, et le nitrate formé disparaîtra dans le liquide. Nullement. Le gaz ammoniac, dont les molécules possèdent une grande mobilité, s'introduit dans la bulle, y donne naissance à de la poussière de nitrate, laquelle est dénuée de tension à la température ordinaire, persiste dans la bulle et l'obscurcit pendant tout le temps qu'elle roule sur la paroi du tube; après quoi cette poussière sort de l'appareil en se déversant tout autour de l'ampoule qui le termine.

Les considérations qui précèdent expliquent l'insuccès des tentatives qu'on a faites dans l'industrie pour retenir complètement certains corps, tels que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

Lorsque j'exposai ces idées pour la première fois (*Comptes rendus*, mai 1882), j'indiquai en même temps un moyen de les mettre à profit pour l'absorption des substances volatiles. Ce moyen consiste simplement à employer la chaleur pour donner aux poussières ou fumées dénuées de tension, avant leur passage dans

les appareils d'absorption, l'état gazeux qui leur manque. Sans entrer dans de plus amples détails sur cette question, je dirai seulement que cette voje me paraît être celle qu'il faut suivre pour arriver au dosage de l'acide nitrique aérien.

DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS LES EAUX MÉTÉORIQUES

Si la recherche de cet acide dans l'atmosphère présente certaines difficultés, sa détermination dans les eaux météoriques est très praticable. M. Boussingault dans l'est de la France, le colonel Chabrier dans le Midi, MM. Lawes et Gilbert en Angleterre, et bien d'autres expérimentateurs en Allemagne ont recueilli sur ce sujet des observations nombreuses et précises.

M. Boussingault, au Liebfrauenberg, a dosé l'acide nitrique dans la pluie, la neige, la grêle, le brouillard et la rosée au moyen d'un procédé dont il est l'auteur, fondé sur l'emploi d'une liqueur titrée d'indigo. Voici ses résultats (Boussingault, *Agronomie*, t. II, p. 311) :

PLUIE

	Acide nitrique. Total.	Acide nitrique. Moyenne par litre.
Eau de pluie recueillie pendant les mois de juillet, août, septembre, octobre et novembre : 970 litres.	0gr,179	0mg,184

PLUIES LES PLUS RICHES

	Acide nitrique dans 1 litre.
16 juillet 1857, commencement d'une pluie......	6mg,23
9 octobre 1857............................	5,48
25 septembre 1857, petite pluie................	3,74
14 août 1856, orage pendant la pluie...........	3,43
9 août 1856, commencement d'une pluie........	3,23
5 août 1857, commencement d'une pluie........	2,19
20 juillet 1856, commencement d'une pluie......	2,01
8 septembre 1857, pluie la nuit................	2,00
10 septembre 1857, orage, première pluie.......	1,91
9 août 1856, deuxième prise de pluie..........	1,88

Dans les eaux de onze pluies tombées pendant les mêmes mois et recueillies pour la plupart à la fin de la pluie, on n'a pas trouvé d'acide nitrique.

NEIGE

	Acide nitrique par litre d'eau de fusion.
27 novembre 1857, au Liebfrauenberg	0mg,42
27 février 1858, à Paris	1,00
Du 28 février au 1er mars 1858, à Paris	1,55
6 mars, le jour, à Paris	2,56
Nuit du 6 au 7 mars, à Paris	0,95
9 mars, à Paris	0,32
10 mars, à Paris	0,58
Moyenne	1,48

GRÊLE

		Acide nitrique par litre d'eau de fusion
2 septembre 1857, orage violent au Liebfrauenberg		0mg,3
30 avril 1858, à Paris. Pluie et grêle; les grêlons sont retenus sur l'udomètre et examinés séparément	Grêlons	0,83
	Pluie	0,55

BROUILLARD

	Acide nitrique dans 1 litre d'eau provenant du brouillard.
25 octobre 1857, matin, Liebfrauenberg	0mg,39
26 octobre 1857, nuit, Liebfrauenberg	1,19
28 octobre 1858, soir	0,72
18 novembre	0,96
25 décembre	1,08
26 décembre	1,83
19 décembre 1857, à Paris (brouillard exceptionnel)	10,11

ROSÉE

	Acide nitrique dans 1 litre d'eau.
Moyenne de 27 expériences	0mg,279
Maximum	1,121
Minimum	0,06

On n'a pas obtenu de rosée exempte d'acide. La rosée était recueillie tantôt dans des terrines, tantôt sur les plantes mêmes contre lesquelles on passait un bâton creusé en forme de rigole. Le premier procédé a paru fournir des liquides un peu plus riches.

Il résulte des tableaux précédents que la neige contient beaucoup plus d'acide nitrique que la pluie. Cela doit tenir à deux causes: d'abord la neige occupe sous un même poids un volume bien plus grand et présente une surface bien plus étendue que les gouttes de pluie; en second lieu, elle tombe avec lenteur: elle doit donc dépouiller l'air plus complètement de la poussière de nitrate d'ammoniaque qui y est suspendue. Comment la neige, qui est un corps solide,

peut-elle retenir un autre corps solide, le nitrate d'ammoniaque? C'est qu'au moment où les deux corps entrent en contact, le nitrate est dissous.

La rosée se forme à la place où on l'a recueillie ; elle n'a pas balayé l'atmosphère. Pourquoi donc contient-elle de l'acide nitrique? Le fait tient, sans doute, à ce qu'elle se produit surtout par les temps calmes et sereins, et que la chute des poussières de nitrate d'ammoniaque est alors favorisée par la tranquillité de l'air.

Un fait, qui semble bien établi, prouve d'ailleurs que ces poussières, comme toutes celles que l'atmosphère tient en suspension, tendent sans cesse à tomber vers le sol ; c'est qu'on n'en trouve plus dans les régions élevées. On sait que M. Pasteur a reconnu qu'au Montanvert (2000 mètres), l'air renferme beaucoup moins de corpuscules que dans la vallée voisine. MM. Müntz et Aubin viennent tout récemment de faire une constatation semblable pour la poussière de nitrate d'ammoniaque : ils n'ont pas trouvé d'acide nitrique dans les eaux météoriques recueillies au sommet du Pic du Midi (2887 mètres.)

Enfin M. Boussingault a étudié les variations du taux d'acide nitrique dans une même pluie divisée en plusieurs périodes consécutives. Il a trouvé comme moyenne de 18 pluies :

	Acide nitrique par litre d'eau.
1re prise	0mg,94
2e prise	0,41
3e prise	0,37
4e prise	0,24

Cette décroissance de la proportion d'acide nitrique s'explique naturellement par cette raison que la pluie en dépouille l'air à mesure qu'elle tombe.

D'après les chiffres qui précèdent, M. Boussingault a trouvé que la quantité d'azote à l'état d'acide nitrique tombant annuellement par hectare avec les eaux météoriques était, au Liebfrauenberg, de 0kg,33. D'autre part, par des expériences analogues, MM. Lawes et Gilbert ont obtenu pour Rothamsted 0kg,86 en 1855 et 0kg,81 en 1856.

Enfin en 1870 et 1871, le colonel Chabrier, à Saint-Chamas (Provence), a recherché si les pluies contenaient de l'acide nitreux. Par un procédé de dosage précis qui lui est dû, il a trouvé comme moyenne de 25 expériences 0mg,90 d'acide nitreux par litre, plus de l'acide nitrique (*Annales de chimie et de physique*, 4me série, t. XXIII). Suivant ses observations, « le composé oxygéné de l'azote contenu dans la pluie n'est, pendant une partie de l'hiver et presque toute la durée du printemps, à peu près que de l'acide nitreux. L'acide nitrique, constamment et exclusivement accusé par les dosages antérieurs, provient, en totalité dans un certain nombre de cas, en partie dans les autres, de la suroxydation de l'acide nitreux. Cette suroxydation est la conséquence nécessaire de toutes les méthodes employées pour doser l'acide nitrique en présence des matières organiques. Elle induit en erreur quand on n'a pas préalablement et directement dosé l'acide nitreux.

« Presque toujours l'acide nitrique domine dans les pluies d'orage recueillies

au centre de la tempête ou par les grands vents ; c'est l'acide nitreux, au contraire, lorsque le temps est calme ou l'orage lointain. »

Il résulte des expériences du colonel Chabrier qu'il tombe annuellement en Provence avec les eaux de pluie, soit à l'état d'acide nitreux, soit à l'état d'acide nitrique, $2^{kg},8$ d'azote par hectare. Pour ce qui est de la végétation, les proportions relatives de nitrites et de nitrates nous importent peu, car les nitrites se convertissent rapidement en nitrates ; c'est l'apport d'azote qui nous intéresse. Le chiffre $2^{kg},8$ du colonel Chabrier est beaucoup plus fort que celui qu'a obtenu M. Boussingault au Liebfrauenberg. A mesure qu'on se rapprocherait de la zone intertropicale, foyer principal de la production nitreuse, il est probable qu'on trouverait dans les eaux météoriques une proportion croissante d'azote à l'état d'acide. Des dosages exécutés vers les pôles et à l'équateur présenteraient, à ce point de vue, un vif intérêt.

Nous verrons plus tard quelles conséquences on peut tirer de ces apports d'azote faits au sol par les pluies.

IV. — AMMONIAQUE DE L'ATMOSPHÈRE

Th. de Saussure a le premier constaté la présence de l'ammoniaque dans l'atmosphère. Il exposait à l'air un linge imbibé d'une dissolution de sulfate d'alumine. Après un certain temps, il lavait le linge et extrayait des eaux de lavage de l'alun ammoniacal.

Après lui, en 1825, Brandes trouva l'ammoniaque dans les eaux pluviales.

Quelques années plus tard, lorsque l'attention fut attirée sur l'importance des composés azotés de l'atmosphère, des essais de dosage furent entrepris. Mais ils ne conduisirent à aucun résultat certain. Les méthodes employées consistaient à faire passer un volume connu d'air à travers des appareils d'absorption chargés de fixer l'alcali. Le principe de ces méthodes est excellent, et nous verrons qu'il nous conduira à la solution du problème ; mais il exige qu'on expérimente sur de grandes masses gazeuses. Or, avec les appareils en usage dans les laboratoires, le débit de l'air ne dépasse pas quelques litres à l'heure; on se trouve alors dans la fâcheuse alternative d'opérer sur des quantités d'air très limitées ou de prolonger l'expérience plusieurs jours ou même, à l'exemple de M. I. Pierre, plusieurs mois. Dans le premier cas, la dose d'ammoniaque fixée est tellement faible, qu'on ne peut plus compter sur l'exactitude de sa détermination ; dans le second cas, il faut renoncer à étudier les variations de l'alcali aérien à des intervalles de temps rapprochés, et, de plus, les poussières de l'air qui renferment des matières azotées, s'arrêtant dans les appareils et se décomposant à la longue, peuvent fournir de l'ammoniaque.

Le tableau suivant montre la discordance des résultats obtenus par ces méthodes.

RÉSULTATS DU DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS L'AIR OBTENUS PAR DIVERS OBSERVATEURS

		Ammoniaque dans 1 k.l. d'air.
MM. Grüger, à Mulhouse (4 jours pluvieux)		$0^{mg},33$
Kemp, au bord de la mer d'Irlande		3,88
Frésénius, près de Wiesbaden.	40 jours d'observations en août et septembre — le jour.	0,10
	— la nuit.	0,17
Isidore Pierre, à Caen, hiver		3,50
— — avril et mai		0,50
G. Ville, à Paris.	Jardin des Plantes	de 0,018 à 0,032
	Grenelle	de 0,016 à 0,027

Dans tout ce qui va suivre, nous emploierons souvent l'expression d'ammoniaque atmosphérique. Il ne faut pas entendre par là qu'il existe dans l'air de l'ammoniaque libre. Une portion de l'alcali y est, nous l'avons vu, combinée à l'acide nitrique; le reste, c'est-à-dire la majeure partie, doit être carbonaté, attendu qu'il y a dans l'air 3000 fois plus d'acide carbonique en poids que d'ammoniaque. Mais les combinaisons de l'ammoniaque avec l'acide carbonique sont toutes des substances douées de tension. Dans les divers phénomènes que nous étudierons, elles se comportent à la manière des gaz.

Les premières expériences dignes de confiance, relativement au dosage de l'ammoniaque atmosphérique, furent celles de Bineau.

Imaginons que deux soucoupes, de même surface, contenant une même quantité d'une même liqueur acide, soient exposées à l'air pendant un même temps dans deux localités différentes A et A'. Toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption de l'ammoniaque par les deux soucoupes sera proportionnelle à la tension, c'est-à-dire au taux de cet alcali dans l'atmosphère. Mais l'agitation de l'air, qui produit le renouvellement incessant des couches en contact avec le liquide, est un facteur important de l'absorption; cette agitation n'aura pas, en général, la même intensité dans les deux localités. Comment en mesurer l'effet? Bineau tourna la difficulté d'une manière élégante. Le taux d'acide carbonique aérien est sensiblement le même en tous lieux. L'absorption de ce gaz par une même dissolution de potasse ne doit subir de variations, lorsqu'on passe d'une station à une autre, que par le fait de l'agitation de l'air, et des variations proportionnelles doivent avoir lieu du même chef pour l'absorption de l'ammoniaque par une liqueur acide. Partant de là, on peut déterminer l'influence de cette agitation d'après les quantités d'acide carbonique fixées dans les deux stations. A côté des soucoupes à liqueur acide, Bineau exposait à l'air pendant le même temps des soucoupes ayant l'une et l'autre même surface et contenant la même quantité d'une dissolution de potasse; il dosait après l'expérience l'acide carbonique et l'ammoniaque fixés dans les deux localités.

Soient a et c, les quantités d'ammoniaque et d'acide carbonique absorbées en A, a' et c' les quantités correspondantes pour la station A'. Les quantités c et c' mesurent l'influence de l'agitation de l'air sur l'absorption de l'acide carbonique et par conséquent sur celle de l'ammoniaque. Par exemple, si c' vaut

2, 3, 4 fois c, c'est que l'agitation de l'air a déterminé en A′ une absorption d'acide carbonique, et en même temps d'ammoniaque, 2, 3, 4 fois plus considérable que si cette agitation eût eu la même intensité qu'en A. Pour ramener la valeur de l'absorption en A′ à ce qu'elle eût été dans ces conditions, il faut la réduire à la moitié, au tiers, au quart, c'est-à-dire la multiplier par $\frac{c}{c'}$. En définitive, si l'agitation eût été la même en A′ qu'en A, les quantités d'ammoniaque absorbées eussent été : a en A et $a' \frac{c}{c'}$ en A′. Ces nombres a et $a' \frac{c}{c'}$ sont proportionnels aux taux d'ammoniaque aérienne dans les deux stations. On peut donc déduire de là le rapport de ces taux.

Par ce procédé, Bineau trouva les nombres suivants :

Observatoire de Lyon		20	d'ammoniaque.
Tarare		6	—
Caluire.	Mois froids	4	—
	Mois chauds	8	—

Il ne faut considérer que la valeur relative de ces nombres. La forte proportion d'ammoniaque observée à Lyon était due à la malpropreté de la ville; les *immondices de toute sorte qu'on laissait alors dans les rues dégageaient l'alcali* en abondance.

Mais Bineau voulut aller beaucoup trop loin. Il admit qu'il existait dans ses expériences le même rapport d'une part entre la quantité c d'acide carbonique absorbé et le taux t de ce gaz dans l'air, d'autre part entre la quantité a d'ammoniaque absorbée et le taux x de l'alcali aérien, et, comme on peut déterminer la valeur exacte de t, il déduisit l'inconnue x de la proportion

$$\frac{x}{a} = \frac{t}{c}.$$

Cette hypothèse est erronée.

Elle revient, en effet, à supposer que des gaz de natures différentes, à des tensions différentes, ont la même affinité pour des réactifs qui n'ont eux-mêmes rien de comparable dans leur faculté d'absorption. Ne sait-on pas, au contraire, que les gaz ont, à cet égard, des propriétés fort différentes? L'eau se précipite dans une éprouvette pleine de gaz ammoniac avec une telle violence que l'appareil est brisé; une dissolution de potasse concentrée absorbe l'acide carbonique beaucoup plus tranquillement.

Les taux absolus trouvés par Bineau pour l'ammoniaque de l'air ne pouvaient donc être exacts.

En résumé, sa méthode est excellente pour comparer les taux d'ammoniaque aérienne en divers lieux; elle ne peut nullement servir à mesurer la valeur absolue de ces taux.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE DANS LES EAUX MÉTÉORIQUES

De nombreux savants se sont appliqués à doser l'ammoniaque dans les eaux météoriques. M. Barral à Paris, M. Boussingault à Paris et au Liebfrauenberg, Bineau à Lyon, MM. Lawes et Gilbert à Rothamsted et bien d'autres expérimentateurs dans les stations agronomiques de l'Allemagne entreprirent presque en même temps des recherches sur ce sujet. Bineau donna à cette occasion un procédé de dosage de l'ammoniaque permettant d'extraire de petites quantités de cet alcali de volumes d'eau considérables. Ce procédé, modifié par M. Boussingault, sera décrit d'autre part.

Tout récemment, MM. Müntz et Aubin ont déterminé l'ammoniaque contenue dans des pluies, neiges et brouillards recueillis au sommet du Pic du Midi, à 2877 mètres d'altitude (*Comptes rendus*, 30 octobre 1882).

Voici les résultats obtenus par les observateurs les plus autorisés.

RECHERCHES DE BINEAU, A LYON

Ammoniaque en milligrammes dans 1 litre d'eau de pluie.

ANNÉES.	JANVIER.	FÉVRIER.	MARS.	AVRIL.	MAI.	JUIN.	JUILLET.	AOUT.	SEPTEMBRE.	OCTOBRE.	NOVEMBRE.	DÉCEMBRE.
1852.......	28	20	24	10	7	»	»	2,2	3,4	4,8	4,0	13
1853.......	17	20	14	15	10	4,3	2,8	4,2	3,5	3,5	6,6	6,15

Apports d'ammoniaque par les pluies pour l'année entière et pour 1 hectare.

1852	32kg,5
1853......................	43,5

RECHERCHES DE M. BOUSSINGAULT AU LIEBFRAUENBERG

		Ammoniaque dans 1 litre.
Eaux de pluie (*la rosée et le brouillard étaient recueillis en même temps*).	Moyenne de 47 dosages, de mai à *octobre 1853*.............	0^{mg},52
	Maximum........	4,03
	Minimum.......	0,11
Rosées, recueillies en septembre et octobre, moyenne....		6
Brouillards		de 2 à 8
Brouillards exceptionnels.	Au Liebfrauenberg (du 14 au 16 novembre 1853)..................	50
	A Paris (du 18 au 23 janvier 1854)...	138

Apport annuel d'ammoniaque par les pluies, au Liebfrauenberg.

Pour 1 hectare............... 3^{kg},50

Variation du titre ammoniacal suivant la hauteur d'eau tombée

	Ammoniaque dans 1 litre.
Pluies de 0^{mm} à 0^{mm},5.......	2^{mg},94
— 0,5 à 1...........	1,37
— 1 à 5...........	0,70
— 5 à 10...........	0,48
— 10 à 15.....	0,43
— 15 à 20...........	0,36
— 20 à 30...........	0,41

RECHERCHES DE MM. LAWES ET GILBERT, A ROTHAMSTED

Ammoniaque en milligrammes dans 1 litre d'eau de pluie.

ANNÉES.	JANVIER.	FÉVRIER.	MARS.	AVRIL.	MAI.	JUIN.	JUILLET.	AOUT.	SEPTEMBRE.	OCTOBRE.	NOVEMBRE.	DÉCEMBRE.
1853.......	»	»	1,44	0,81	1,34	1,27	0,94	0,84	0,73	0,69	0,80	1,61
1854.......	0,88	0,95	0,95	0,97	0,47	»	»	»	»	»	»	»

Moyenne : 0^{mg},97 dans 1 litre d'eau de pluie.

RECHERCHES DE MM. MUNTZ ET AUBIN, AU SOMMET DU PIC DU MIDI (2877m)

	Ammoniaque par litre d'eau.
Moyenne de 13 pluies..........	de 0mg,80 à 0mg,34
Moyenne de 7 neiges..........	de 0,06 à 0,14
Moyenne de 5 brouillards.......	de 0,19 à 0,64

Les chiffres trouvés par MM. Müntz et Aubin sont, en général, peu élevés. En se reportant à ce qui sera dit plus loin sur les échanges d'ammoniaque entre l'eau et l'air, on s'expliquera ces résultats. En ce qui concerne la pluie, ils sont dus à la raréfaction de l'air et par suite de l'ammoniaque, et à l'absence du nitrate d'ammoniaque dans les hautes régions. Quant à la neige, les observations ont été faites sur de la neige sèche, incapable de condenser l'ammoniaque qui est en tension. Enfin, pour les brouillards étudiés, ils s'étaient formés sur place et n'avaient pas condensé l'alcali de proche en proche, comme il peut arriver à ceux qui descendent à la surface du sol.

De l'examen des divers tableaux qui précèdent, on doit conclure que la quantité d'ammoniaque apportée à la terre par les pluies est extrêmement variable suivant les lieux.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE ATMOSPHÉRIQUE

J'ai repris, il y a quelques années, la question du dosage de l'ammoniaque atmosphérique.

Le procédé qui va être décrit consiste à faire passer de l'air dans de l'eau acidulée qui absorbe l'ammoniaque, à mesurer le volume de cet air et à doser l'alcali fixé. En l'instituant, j'ai eu principalement en vue de pouvoir opérer en peu de temps sur des volumes d'air considérables, tout en apportant la plus grande précision possible dans les diverses mesures et dans les dosages.

L'appareil que j'ai employé comprend essentiellement un barboteur où l'air est dépouillé de son ammoniaque par l'eau acidifiée, un aspirateur fondé sur le principe du Giffard et produisant un appel d'air énergique à travers le barboteur, et un dispositif spécial permettant de recueillir une fraction de l'air entraîné, d'où l'on déduit, à l'aide d'autres données, le volume d'air total sur lequel on a opéré.

I. — Le barboteur (fig. 6) est formé d'une cloche à douille, coiffée d'un disque en platine D, qui est percé de 300 trous d'un diamètre de 1/3 de millimètre environ. Il est posé sur trois cales en verre placées au fond d'un vase à tubulure latérale, et baigne à la partie inférieure dans 300 ou 400 centimètres cubes d'eau additionnée d'une goutte d'acide sulfurique pur. Un joint hermétique et instantané entre la cloche et le vase est obtenu au moyen d'un tube

de caoutchouc *c*, en forme de couronne, gonflé d'eau sous une pression de 2 à

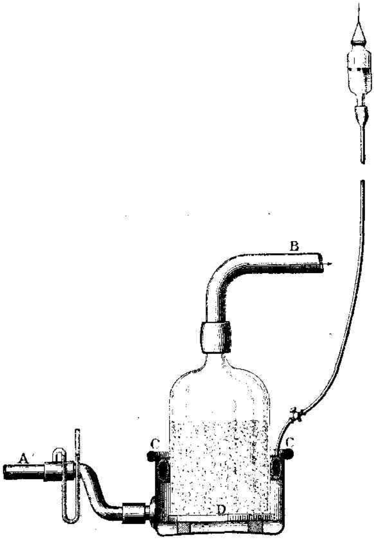


FIG. 6. — Barboteur.

3 mètres (fig. 7). Il est clair que si une aspiration suffisante est produite en B, l'air s'introduisant par A fera baisser le niveau du liquide dans le vase jusqu'à

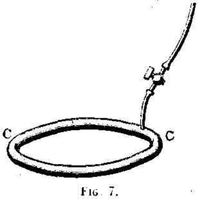


FIG. 7.

passer sous le disque de platine, le traverser et s'échapper par B. On verra

alors se produire dans la cloche une mousse abondante composée d'une infinité de bulles, qui s'élèveront jusqu'aux deux tiers de la hauteur de la cloche, et qui présenteront au gaz ammoniac dilué dans l'air une surface considérable éminemment propre à l'absorber. Le barboteur produit ainsi le même effet que 300 flacons laveurs munis chacun d'un tube. Au moyen du tube A, l'air est puisé au dehors, à telle distance qu'on voudra du sol et des bâtiments, tandis que le barboteur reste dans le laboratoire pour la facilité des manipulations. Signalons en passant ce fait que la mousse est d'autant plus abondante dans le barboteur, que l'eau qu'il renferme présente une plus grande viscosité. Par les temps de brouillard intense le phénomène est surtout digne de remarque; la mousse s'élève alors jusqu'à la partie supérieure de la cloche de verre.

II. — L'aspiration (fig. 8) est obtenue par un jet de vapeur lancé dans un tube de verre E, qui a la forme d'un ajutage conique et qui est relié au barboteur par une canalisation faite avec de larges tubes de verre B. Le jet sortant par un orifice de 2 millimètres sous une pression de 1/2 atmosphère, le volume d'air aspiré est d'environ 1 litre 1/2 par seconde. Dans ces conditions, la résistance opposée au courant gazeux par son passage à travers le barboteur équivaut à une hauteur d'eau d'environ $0^m,18$, c'est-à-dire qu'un manomètre adapté sur le tube B indique une dépression intérieure de $0^m,18$ d'eau.

La vapeur est fournie par une petite chaudière F, d'une douzaine de litres, facilement transportable. Dans les premières expériences, l'alimentation de cette chaudière se faisait à l'aide d'une pompe à main et le réglage de la pression par la conduite du feu. Il faut encore avoir recours aux mêmes moyens, lorsqu'on fait des dosages à la campagne. Mais dans une station fixe où l'on veut entreprendre une suite non interrompue d'expériences de jour et de nuit, cette manière de procéder a l'inconvénient d'exiger la présence et la surveillance continues d'un aide. Aussi ai-je établi une alimentation et un réglage de la pression qui fonctionnent automatiquement.

Dans cette disposition, l'eau est donnée à la chaudière par un vase de Mariotte M, à écoulement lent, débitant 2 litres à l'heure (fig. 9).

On modifie chaque jour très légèrement cet écoulement suivant la variation éprouvée par le niveau de l'eau de la chaudière dans la dernière marche. Le vase V remplit l'office de la boule d'un tube de sûreté; il a pour but d'empêcher le tube T de se vider et par suite la vapeur de s'échapper par ce tube, dans le cas où une augmentation de pression momentanée aurait fait sortir de l'eau par O. Le tube capillaire *g* est destiné à produire un écoulement lent, tout en ayant une section assez grande pour n'être pas obstruée par les corpuscules contenus dans l'eau ordinaire; j'ai montré, il y a longtemps, les avantages de ce dispositif (*Annales de chimie et de physique*, V^e série, t. II).

Le réglage automatique de la pression s'obtient par l'emploi du gaz d'éclairage pour le chauffage de la chaudière. Avant d'arriver à la rampe R, placée sous la chaudière, le gaz passe dans l'appareil figuré ci-dessous (fig. 10). Il y entre par H et en sort par K. G est un tube qui est relié à la chaudière et qui permet à la presion de s'exercer sur le mercure en N; la distance verticale NN', qui est d'environ $0^m,30$, mesure cette pression. Un flotteur en liège L porte une petite tige de verre qui s'engage à son extrémité inférieure dans le tube P pour

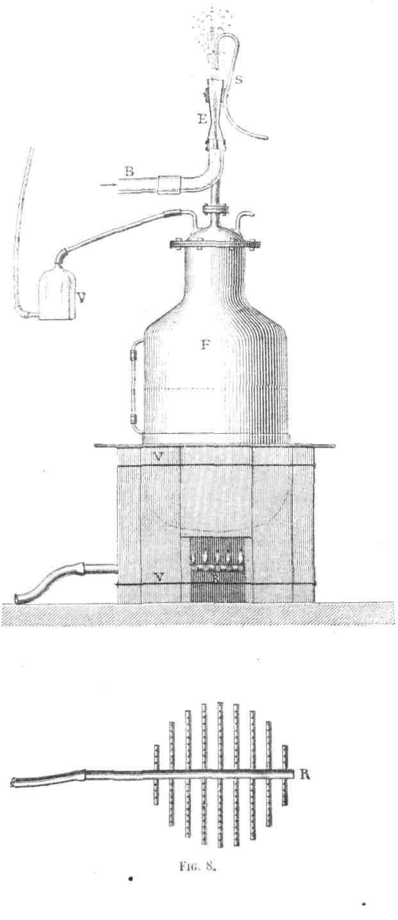


FIG. 8.

être guidée par lui dans ses mouvements ; l'extrémité supérieure de cette tige est en forme de cône très allongé et passe dans un trou rond pratiqué suivant l'axe d'un bouchon Q. Pour se rendre à la rampe, le gaz doit passer par l'espace annulaire existant entre le bouchon Q et la tige du flotteur. Si pour une cause quelconque la pression monte dans la chaudière, le flotteur est élevé par le mercure et, en diminuant la section de l'espace annulaire, diminue l'accès du gaz à la rampe ; le chauffage est réduit et la pression tend à baisser. Un jeu

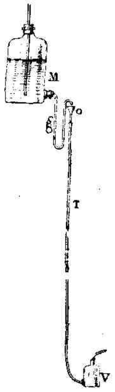


FIG. 9.

inverse se produit dans le cas d'une diminution de pression. Il s'établit ainsi une pression sensiblement constante dont les variations extrêmes n'atteignent pas 1 millimètre.

Pour prévenir tout accident, la tige du flotteur porte une sorte de chapeau pouvant à l'occasion fermer l'espace annulaire. Si, par suite de la rupture d'un tube, la pression venait à tomber, le flotteur descendrait et le chapeau interromprait le courant de gaz; tout danger d'incendie serait écarté. Pendant treize mois de marche consécutifs, cet accident n'est, d'ailleurs, jamais arrivé.

Le fil *d* sert à soulever le flotteur lors d'une mise en marche.

III. — J'ai appliqué à la mesure du volume d'air passant dans l'appareil une méthode de jaugeage des fluides que j'ai fait connaître il y a longtemps (*Comptes rendus*, 1863). Il s'échappe par le tube E un mélange d'air, de vapeur et d'eau en gouttelettes (fig. 8 et 11). Au moyen du tube recourbé S et d'un flacon aspirateur X, on puise une fraction de ce mélange ; on en condense la vapeur dans un tube en U refroidi, et l'on mesure d'une part dans une éprouvette Y le volume

de l'eau totale recueillie, provenant tant de la vapeur condensée que des gouttelettes, d'autre part dans le flacon X le volume de l'air puisé dans le même temps. De ces deux mesures on déduit les proportions d'air et d'eau qui existent dans le mélange. D'après cela, si l'on détermine la quantité d'eau évaporée par la chaudière pendant une expérience, on aura immédiatement le volume de l'air qui a été aspiré à travers le barboteur.

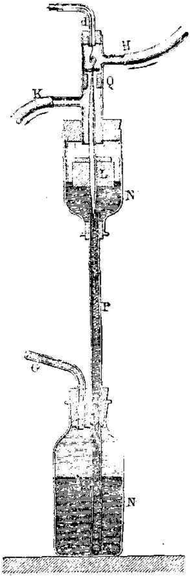


FIG. 10. — Régulateur automatique de pression.

Quelques précautions sont nécessaires dans ces diverses mesures. D'abord une petite quantité d'eau, vapeur condensée ou gouttelettes, se colle sur la surface intérieure du tube E, et, poussée par le courant gazeux, monte le long de ce tube pour venir se déverser à sa partie supérieure et couler sur sa paroi externe. On recueille aisément cette eau en entourant le tube E d'un fil de coton qui la conduit dans une capsule (fig. 12); on l'ajoute à celle qu'on a recueillie dans l'éprouvette Y. Elle ne représente, d'ailleurs, qu'une faible fraction de celle-ci.

En second lieu, il convient de ne pas recueillir l'eau en Y et l'air en X dès le

début d'une mise en marche de la chaudière. On procède de la manière suivante : on sépare le flacon X de l'appareil en enlevant le bouchon Z. Lorsque la

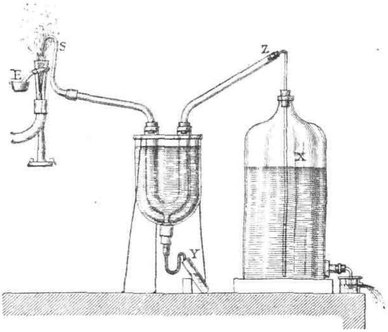


FIG. 11.

chaudière est en pression, de la vapeur, lancée par la force du jet, s'introduit dans le tube S ; bientôt l'eau condensée s'écoule par la partie inférieure du tube en U et tout l'appareil se trouve dans un état d'humidité qui ne varie plus ; c'est

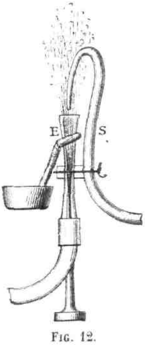


FIG. 12.

alors qu'on adapte le bouchon Z, qu'on met en marche le flacon aspirateur en supprimant l'obturateur qui ferme l'orifice d'écoulement et qu'on commence à

recueillir l'eau dans l'éprouvette Y. Pour mettre fin à l'expérience, on sépare le flacon en Z et l'on retire immédiatement l'éprouvette. Moyennant ces précautions, on évite des complications manifestes dans la mesure de l'eau. Il est inutile de faire fonctionner l'appareil dont il s'agit pendant toute la durée du passage de l'air à travers le barboteur. Cette durée était de douze heures dans mes expériences; le flacon aspirateur ne marchait qu'une heure seulement.

Il fallait vérifier le procédé de jaugeage de l'air, car il est indirect. A cet effet, l'air, avant son entrée dans le barboteur, était pris non à l'extérieur, mais

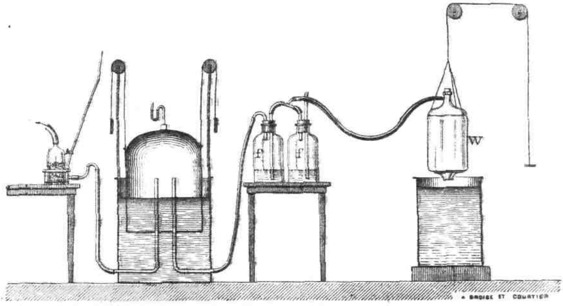


FIG. 13.

dans un gazomètre entretenu à la pression atmosphérique (fig. 13). L'air introduit dans ce gazomètre était mesuré au moyen d'un vase W exactement jaugé, qu'on faisait fonctionner à la manière d'une pompe aspirante et foulante, en l'immergeant dans l'eau, puis le relevant. Les flacons *f* faisaient fonction de soupapes hydrauliques. Du nombre d'immersions du vase W on déduisait rigoureusement le volume d'air ayant traversé le barboteur. En même temps on déterminait ce volume par la méthode indirecte qui vient d'être décrite. En comparant les résultats, on trouvait que les volumes d'air fournis par cette méthode étaient trop forts de 1/20e à 1/30e. Cette épreuve, renouvelée à plusieurs reprises, conduisit toujours aux mêmes chiffres. En raison de ce que l'erreur de 1/20e à 1/30e se produisait toujours dans le même sens, qu'elle était en réalité assez petite et qu'on avait plutôt en vue d'étudier les variations du taux d'ammoniaque aérienne que de déterminer rigoureusement sa valeur absolue à un jour donné, la méthode indirecte de jaugeage de l'air qui est de beaucoup la plus commode, fut adoptée d'une manière définitive. Les résultats numériques qui figurent plus loin n'ont pas été corrigés de l'erreur dont il s'agit.

Ainsi la marche d'une expérience se résumait en ceci : la chaudière étant en pression, établir la relation entre le barboteur et l'aspirateur; recueillir pendant quelque temps une fraction du mélange d'air, de vapeur et d'eau, formé au sortir

de la chaudière pour y déterminer la proportion de l'air et celle de l'eau ; mesurer, à la fin, l'eau évaporée par la chaudière, et doser l'ammoniaque dans le liquide du barboteur. Ce dernier dosage s'effectuait par la distillation du liquide sur la magnésie, avec une approximation de 1 centième de milligramme, ainsi qu'on le verra dans le chapitre des *méthodes d'analyse*.

On peut se demander pourquoi, dans chaque expérience, on détermine la composition du mélange d'air et d'eau lancé dans l'ajutage conique. C'est que cette composition varie quelque peu suivant l'état de l'atmosphère. Nous avons dit, en effet, que par les temps de brume la mousse s'élevait davantage dans le barboteur. De là une résistance plus grande au passage de l'air ; de là, par conséquent, une variation dans le volume aspiré, toutes choses égales d'ailleurs. La hauteur de la mousse dépendait encore d'une autre cause. Quand l'air était sec, il vaporisait une quantité notable d'eau prise au barboteur ; le volume de liquide diminuant, la mousse s'abaissait. Aussi devait-on souvent, au cours d'une expérience, ajouter de l'eau dans le barboteur. On introduisait facilement cette eau par un tube piqué sur un caoutchouc de la conduite A (fig. 6).

Nous avons vérifié le procédé sur un point, la mesure de l'air. Il faut encore le soumettre à un contrôle qui fixe le degré d'approximation qu'on en peut attendre relativement à l'absorption de l'ammoniaque dans le barboteur. Selon la règle ordinaire, on doit pour cela appliquer le procédé à la recherche d'une quantité d'alcali très petite, mais parfaitement connue, diffusée dans un grand volume d'air. On a donc à résoudre le problème suivant :

1° Dépouiller l'air de toute trace d'ammoniaque ; 2° y introduire une quantité déterminée et très faible de cet alcali et faire passer le mélange à travers le barboteur dans les conditions des expériences ordinaires.

1° Une colonne K (fig. 14), de 5 mètres de haut sur $0^m,40$ de diamètre, formée de tuyaux de grès verni qui sont superposés et jointoyés avec de l'argile délayée dans de l'eau acidulée, est remplie de braise de boulanger concassée et imbibée d'acide sulfurique à 1 dixième. L'expérience prouve que de l'air ayant traversé une telle colonne est complètement exempt d'ammoniaque ; en effet, si l'on procède avec les appareils décrits à une expérience de dosage d'ammoniaque en puisant l'air au sommet de la colonne au lieu de le puiser à l'extérieur, on trouve qu'après vingt-quatre heures de marche le barboteur n'a pas retenu une trace appréciable d'alcali.

2° Une trompe à eau T (fig. 14) refoule de l'air à travers un serpentin en verre S, où cet air est mis en contact avec une dissolution ammoniacale très étendue coulant en sens inverse et débitée par un flacon de Mariotte M. Le courant d'air se charge d'une quantité d'alcali qu'il est facile de calculer en faisant *le titre de la dissolution prise avant et après son passage dans le serpentin ; puis* il rejoint le courant d'air principal qui va passer dans le barboteur et qui, dans cette expérience, a traversé préalablement la colonne de braise où il s'est dépouillé complètement d'ammoniaque. Avant de passer dans les appareils, l'air débité par la trompe T abandonne l'ammoniaque qu'il pourrait renfermer en traversant une éprouvette à pied E remplie de ponce sulfurique. Le serpentin est entretenu à une température invariable ; à cet effet, il plonge dans un bain d'eau chauffé par une petite flamme et muni d'un thermo-régulateur. Une deuxième

trompe T' envoie de l'air au fond du bain pour uniformiser la température en agitant l'eau. Par ce dispositif on injecte dans le courant principal une quantité d'alcali aussi faible qu'on veut et parfaitement connue. Avant de réunir le petit courant au grand, il convient, bien entendu, de laisser s'établir le régime permanent dans l'appareil où l'air se charge d'ammoniaque (serpentin, tube

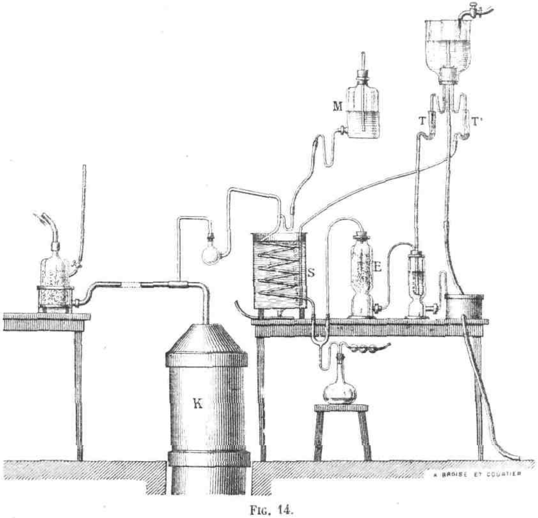


FIG. 14.

en U, etc.) pour éviter des corrections ou des erreurs portant sur le volume débité et sur le titre de la dissolution alcaline.

L'air aspiré par la chaudière étant mesuré de la manière qu'on sait, on a tous les éléments nécessaires du calcul de la proportion d'ammoniaque introduite dans le courant.

On cherche d'ailleurs, par le dosage direct, la quantité retenue dans le barboteur. Voici un exemple des calculs à faire et un tableau comparatif de quelques résultats obtenus.

EXEMPLE DE CALCUL

Titre de la dissolution ammoniacale avant l'expérience	50mg par litre.
Titre après	39
Perte	11
Durée de l'expérience	7 heures.
Débit de l'air du grand courant	4mc à l'heure
Quantité de la dissolution ammoniacale écoulée en 7 heures	0l,400
Ammoniaque totale emportée par le courant d'air	$0,400 \times 11 = 4^{mg},4$
Titre de l'air	$4^{mg},5$ dans $28^{mc} = 0^{mg},16$ par mètre cube.
Ammoniaque totale trouvée dans le barboteur	4^{mg}
Différence entre l'ammoniaque introduite *et l'ammoniaque retrouvée*	$0^{mg},4$ soit 1/11e de *l'ammoniaque introduite.*

RÉSULTATS DE QUELQUES EXPÉRIENCES DE CONTROLE

Ammoniaque dans 1 mètre cube d'air.	Ammoniaque totale introduite dans le courant d'air.	Ammoniaque trouvée dans le liquide du barboteur
$1^{mg},03$	$33^{mg},9$	$31^{mg},51$
0,42	13,9	12,8
0,17	5,49	5,04
0,076	2,51	2,30
0,033	1,12	0,91

Entre l'ammoniaque absorbée et l'ammoniaque introduite, il existe à peu près constamment le rapport de 10 à 11.

L'invariabilité de ce rapport, quelle que soit la dilution du gaz ammoniac, s'explique aisément. En effet, on peut toujours considérer une masse de gaz comme formée d'un certain nombre de portions qui seraient toutes égales à un volume déterminé et dont chacune se comporterait toujours comme si elle était seule. Si les 10 onzièmes de chaque portion sont absorbés par un réactif, la somme de toutes les portions sera également absorbée pour les 10 onzièmes, et cela quelle que soit cette somme, c'est-à-dire quel que soit le nombre des portions.

Je n'ai pas cru devoir, pour corriger mes résultats, les multiplier par $\frac{11}{10}$. J'estime, en effet, qu'il est toujours préférable de présenter les chiffres mêmes que les expériences ont fournis. Mais, de plus, eu égard au but de mes recherches, la correction était inutile.

Il est bien entendu que le procédé décrit ne dose que l'ammoniaque existant dans l'air en tension, probablement à l'état de carbonate. Quand au nitrate d'ammoniaque, le liquide du barboteur n'en retient qu'une quantité négligeable.

De juin 1875 à juillet 1876, j'ai poursuivi sans interruption des dosages d'ammoniaque atmosphérique. Le jour était divisé en deux périodes : l'une de six heures du matin à six heures du soir, l'autre de six heures du soir à six heures du matin; chaque dosage s'étendait à toute une période. Les principaux résultats sont consignés ci-après.

Principaux résultats des dosages d'ammoniaque atmosphérique exécutés de juin 1875 à juillet 1876.

Les poids d'ammoniaque sont exprimés en milligrammes et rapportés à 100 mètres cubes d'air.

Tous les nombres sont un peu trop faibles; ils n'ont pas subi les deux corrections signalées précédemment.

Moyenne générale pour l'année entière...		2,25
Moyenne pour l'année entière.	Jour....	1,93
	Nuit....	2,57

MOYENNE PAR MOIS

	JUIN 1875.	JUILLET.	AOUT.	SEPTEMBRE.	OCTOBRE.	NOVEMBRE.	DÉCEMBRE.	JANVIER 1876.	FÉVRIER.	MARS.	AVRIL.	MAI.	JUIN.
Jour.	1,55	1,52	2,33	2,52	2,06	1,24	2,08	2,34	2,02	1,64	1,97	1,56	1,85
Nuit.	2,49	2,86	3,75	4,13	2,44	1,38	2,08	2,58	1,95	1,72	2,68	2,10	2,91

MOYENNE POUR LES QUATRE VENTS

	RÉGION SUD-OUEST.	RÉGION OUEST-NORD.	RÉGION NORD-EST.	RÉGION EST-SUD.
Jour.............	2,10	1,44	1,67	2,92
Nuit.	2,66	1,99	2,58	4,08

MOYENNE POUR DIVERS ÉTATS DE L'ATMOSPHÈRE

Moyenne des jours	pluvieux.........................		1,73
	sans pluie		1,93
Moyennes	pour les temps couverts...	Jour	1,56
		Nuit.....	1,98
	pour les temps découverts.	Jour	1,73
		Nuit....	3,21.

On voit que la différence des taux moyens du jour et de la nuit, très accusée pendant la saison tiède ou chaude d'avril à septembre, tend à s'effacer en octobre et s'annule de novembre à mars.

La station où ces observations ont été faites était dans Paris, au quai d'Orsay. On pourrait objecter qu'on y a dosé, outre l'ammoniaque qui existe dans l'air normal, celle que fournit la grande cité. Mais les chiffres qui précèdent montrent que par les vents de la région N.-E., l'atmosphère était moins riche en ammoniaque que par ceux du S.-O. Or les premiers, avant d'arriver à la station, traversaient presque entièrement la ville en passant au-dessus de ses quartiers les plus populeux et les moins bien entretenus, et avaient, en outre, franchi auparavant les dépotoirs de Bondy; les seconds, au contraire, venaient bien plus directement de la campagne. D'où il suit que l'influence de la situation particulière de la station, s'il y en a eu une, n'a pu masquer le sens général des résultats. Des dosages effectués en pleine campagne par le même procédé confirment d'ailleurs pleinement cette conclusion.

La moyenne des jours pluvieux n'est pas notamment inférieure à celle des jours sans pluie. Il faut donc renoncer à cette hypothèse admise par bien des auteurs, que la pluie, en balayant l'atmosphère sur une grande étendue, la dépouille de la majeure partie de son ammoniaque. Nous expliquerons bientôt les effets de la pluie au point de vue qui nous occupe, ainsi que l'influence de l'état du ciel.

Des dosages exécutés récemment au sommet du Pic du Midi par MM. Müntz et Aubin à l'aide de la méthode qui vient d'être décrite, ont fourni une moyenne de 1^{mg},35 d'ammoniaque dans 100 mètres cubes d'air. Les expériences n'ont pas été assez nombreuses pour qu'on en puisse tirer d'autre conclusion que celle-ci, à savoir que l'ammoniaque doit être diffusée dans l'atmosphère à toute hauteur (*Comptes rendus*, 30 octobre 1882).

ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE PAR LES SURFACES LIQUIDES ET PAR LES TERRES

Nous avons maintenant une idée très approchée de la quantité d'ammoniaque répandue dans l'atmosphère. Cette quantité est extrêmement faible. Est-il possible qu'elle soit de quelque secours pour la production végétale? Certains chimistes l'ont nié à priori. Pour moi, ayant en vue des expériences de longue durée relatives à une conception de la circulation de l'ammoniaque à la surface du globe, il m'importait d'être fixé sur ce point. Si l'ammoniaque aérienne ne jouait aucun rôle dans la végétation, les études que je me proposais d'entreprendre devaient perdre presque tout intérêt. Quelques expériences bien simples résolvent la question préalable qui vient d'être posée.

J'expose au contact de l'air une surface connue d'eau aiguisée par une trace d'acide et j'y dose l'ammoniaque absorbée en vint-quatre heures. Je détermine en même temps le taux de l'ammoniaque atmosphérique.

L'absorption par l'eau varie naturellement suivant ce taux et suivant l'agitation de l'air; l'influence de ce dernier facteur est d'ailleurs limitée; au delà *d'une certaine valeur de l'agitation, valeur qui n'est pas très grande, cette*

influence n'augmente plus. En moyenne, on trouve que l'absorption est de 20 milligrammes par mètre superficiel et par vingt-quatre heures pour un titre de 2 milligrammes dans 100 mètres cubes d'air; la quantité absorbée est celle que contient une colonne d'air de 1000 mètres de hauteur et d'une section égale à la surface du liquide en expérience. Une surface liquide de 1 hectare aurait donc absorbé en vingt-quatre heures $0^{kg},2$ et dans une année 73 kilogrammes d'ammoniaque.

Considérons maintenant que les feuilles des végétaux renferment jusqu'à 90 pour 100 de liquides généralement acides. N'est-il pas permis de les assimiler à des lamelles d'eau, suspendues dans l'air et capables, en raison de leur grande surface, de faire de très larges emprunts à l'ammoniaque atmosphérique? La surface des feuilles portées par 1 hectare dépasse, en général, de beaucoup celle du sol sous-jacent (1). Réduisons-la à la même valeur et admettons que les feuilles se comportent à l'égard de l'ammoniaque comme l'eau acidulée dans notre expérience. Les feuilles de 1 hectare absorberont annuellement 73 kilogrammes d'ammoniaque, soit 61 kilogrammes d'azote, chiffre du même ordre que celui qui représente l'azote fixé par hectare dans une récolte de foin.

Ce ne sont pas seulement les végétaux, mais aussi les terres, tant sèches qu'humides, qui s'emparent de l'ammoniaque aérienne. Exposons à l'air un certain nombre de lots identiques de 50 grammes d'une même terre *sèche*, offrant chacun une surface d'un décimètre carré; plaçons-les sous un toit à l'abri de la pluie, et, pour éviter les pertes de matière par les vents, commençons par humecter la terre avec un peu d'eau, de telle sorte qu'en se desséchant elle acquerra une certaine cohésion. La terre demeurant ensuite sèche, prenons toutes les semaines un lot pour y doser l'ammoniaque; nous trouverons chaque fois des quantités croissantes, jusqu'à une limite pour laquelle la tension de l'alcali dans la terre correspond à sa tension dans l'air et varie dès lors dans le même sens.

(1) Voici, à ce sujet, des chiffres donnés par M. Boussingault (*Economie rurale*, t. I, p. 63).

SURFACE DES FEUILLES, LES DEUX FACES COMPRISES, ET DES TIGES VERTES PAR HECTARE DE DIVERSES CULTURES

Topinambour.	Surfaces des feuilles en septembre.	136.000 m. carrés	142.410 m. carrés.
	» tiges (hauteur 2 à 3 m.).	6.410	
Froment, en fleur, 195 plants, par mètre carré			35.490
Pommes de terre, en fleur; les plants espacés à $0^m,60$.	Feuilles...	36.610	39.641
	Tiges vertes.	3.037	
Betterave champêtre, en terrain très riche, premiers jours d'octobre; plants espacés à $0^m,60$			49.921

ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE ATMOSPHÉRIQUE PAR DES TERRES SÈCHES

présentant à l'air une surface de 1 décimètre carré.

50 GRAMMES DE TERRE DE BOULOGNE-SUR-SEINE (limon de la Seine).		50 GRAMMES DE TERRE DE NEAUPHLE-LE-CHATEAU (non calcaire).	
	AMMONIAQUE dans 50 grammes de terre.		AMMONIAQUE dans 50 grammes de terre.
	mg		mg
30 juillet	0,80	1er août 1875	0,22
6 août	0,996	9 août	0,964
13 août	1,044	16 août	1,871
20 août	1,626	23 août	2,221
27 août	1,730	30 août	2,391
3 septembre	1,684	6 septembre	3,011
10 septembre	2,094	13 septembre	3,591
17 septembre	2,504	20 septembre	4,141
49 jours.		51 jours.	
Soit, dans les mêmes conditions, gain par hectare et par année :			
Terre de Boulogne	12kg,7	Terre de Neauphle	28kg,31

Lorsque la terre végétale est *humide*, l'absorption est beaucoup plus considérable, parce que l'ammoniaque y nitrifie rapidement et que par suite la terre, dépouillée incessamment de l'alcali, demeure toujours apte à l'absorber. Je prends deux lots identiques de terre humide et je les place à côté l'un de l'autre; seulement l'un est découvert, l'autre est couvert d'une plaque de verre dès le commencement de l'expérience.

J'y entretiens une humidité permanente. Après un certain temps, je dose dans les deux lots l'ammoniaque et l'acide nitrique. Je trouve dans le lot couvert un poids d'ammoniaque a et un poids d'acide nitrique équivalant à a' d'ammoniaque; dans le lot découvert, je trouve pour nombres correspondants b et b'. Il est évident que la différence $(b + b') - (a + a')$ représente la quantité d'ammoniaque qui a été prélevée sur l'atmosphère par le lot découvert. Dans le cas présent, la terre calcaire, comme on va voir, s'est enrichie plus vite que la terre non calcaire, contrairement à ce qui a lieu pour les terres sèches.

ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE ATMOSPHÉRIQUE PAR UNE TERRE HUMIDE PRÉSENTANT A L'AIR UNE SURFACE DE 1 DÉCIMÈTRE CARRÉ

TERRE DE BOULOGNE

I

Du 19 *juin au* 4 *juillet* 1875 (14 *jours*)

LOT DÉCOUVERT

Ammoniaque	$0^{mg},775$
Acide nitrique $13^{mg},26$ = ammoniaque..	4,175
	4,950

LOT COUVERT

Ammoniaque	$0^{mg},730$
Acide nitrique $5^{mg},18$ = ammoniaque...	1,630
	2,360

Différence : $4^{mg},950 - 2,360 = 2,590$ pour 1 décimètre carré.
Soit pour 1 hectare et une année 63 kilogrammes.

II

Du 30 *juillet au* 27 *août* 1875 (28 *jours*).

LOT DÉCOUVERT

Ammoniaque	$0^{mg}, 437$
Acide nitrique $17^{mg},4$ = ammoniaque....	5,481
	5,918

LOT COUVERT

Ammoniaque	$0^{mg},363$
Acide nitrique $4^{mg},63$ = ammoniaque....	1.458
	1,821

Différence : $5^{mg},918 - 1^{mg},821 = 4^{mg},097$ pour 1 décimètre carré.
Soit pour 1 hectare et pour une année 53 kilogrammes.

60 kilogrammes d'ammoniaque correspondent à 200 kilogammes de sulfate de la même base, dose d'engrais azoté fréquemment employée.

En résumé, quoique la proportion d'ammoniaque contenue dans l'air soit extrêmement faible, il paraît vraisemblable que les végétaux, grâce à l'énorme développement de leur feuillage, en absorbent directement des quantités qui ne sont nullement négligeables (j'ai vérifié le fait dans des expériences spéciales), et il est certain que la terre végétale, quel que soit son état d'humidité, emprunte à l'air des quantités importantes, qui suffiraient à expliquer les effets de la jachère.

Ces conclusions m'ont encouragé à poursuivre les études que j'avais en vue sur la diffusion de l'ammoniaque à la surface du globe, études dont je vais présenter un résumé.

LOIS DES ÉCHANGES D'AMMONIAQUE ENTRE LES MERS, L'ATMOSPHÈRE ET LES CONTINENTS

La diffusion de l'ammoniaque à la surface du globe peut, comme tous les phénomènes naturels, donner lieu à des recherches de deux sortes : les unes ont pour but la constatation des faits, les autres sont instituées pour en découvrir les lois. Toutes les recherches exécutées jusqu'à ces dernières années au sujet de l'ammoniaque naturelle, sur ses proportions dans les eaux, dans les terres, dans l'air, sont de la première sorte. Cependant il est bien certain que les échanges continuels d'alcali entre les mers et l'atmosphère, entre l'atmosphère et la pluie, la rosée, la neige, la terre arable, les végétaux, loin d'être abandonnés au hasard, sont au contraire réglés par des lois, qu'il importe de connaître pour résoudre des questions agricoles fort intéressantes, comme celle des apports de l'air au sol cultivé.

Pour étudier avec fruit ce vaste sujet, il fallait y introduire les notions sur les tensions, dont M. H. Sainte-Claire Deville, Debray, Troost et plusieurs autres savants ont fait un usage si heureux dans leurs travaux sur la dissociation.

Quand l'ammoniaque libre ou carbonatée est diffusée dans l'air, l'eau, la terre, si faible qu'en soit la quantité, elle conserve toujours une tension. Deux milieux qui en contiennent sont-ils en contact, celui où l'ammoniaque a une tension plus grande en cède à l'autre, jusqu'à ce que, la tension étant devenue la même de part et d'autre, l'équilibre soit établi. Cet équilibre n'est jamais réalisé à la surface du globe ; la mobilité de l'atmosphère, les variations de température, la disparition de l'alcali changé en acide nitrique sur les continents, sa formation au sein des mers, sont autant d'obstacles à l'établissement d'une tension partout égale et autant de causes d'un mouvement incessant.

Toutes les questions sur les échanges d'ammoniaque entre des milieux différents, eaux diverses, atmosphère, terres arables, peuvent se formuler dans des termes identiques.

Étant données deux masses de milieux différents et une quantité d'ammoniaque très petite, déterminer le partage de l'alcali entre les deux milieux, partage variable suivant leur nature, leur quantité, la température, le mode de combinaison de l'ammoniaque avec l'acide carbonique.

Il semble qu'il y ait quelque témérité à entreprendre la solution de ce problème ; comment, en effet, préciser des rapports entre des quantités d'alcali de l'ordre de celles que les chimistes appellent des traces, ce qui signifie qu'ils renoncent à en déterminer la grandeur. Les procédés ordinaires de la physique qui atteignent à une si grande exactitude, seraient impuissants à mesurer les tensions qu'il nous faut connaître. On va voir cependant que nos moyens d'analyse actuels nous suffisent : ici, chose rare, la chimie l'emporte en précision.

J'ai montré comment on peut préparer en quantité indéfinie des mélanges constants d'air pur et d'ammoniaque, dans lesquels les proportions de cette base peuvent descendre, tout en restant bien déterminées, jusqu'à celles qu'on trouve dans l'atmosphère. Nous avons donc à notre disposition l'un des milieux avec

une tension d'ammoniaque connue, et c'est précisément celui où l'alcali est incomparablement plus dilué, où, par suite, il serait le plus malaisé de le doser. Maintenant mettons un de ces mélanges en contact avec un second milieu, eau ou terre, à une température connue. Des échanges s'établissent immédiatement en raison des différences de tension; mais l'air étant constamment renouvelé, l'équilibre se produit tôt ou tard. Pour l'obtenir plus vite, nous emploierons le barboteur qui m'a servi à doser l'ammoniaque de l'air, si le milieu est liquide; si c'est une terre, nous la diviserons et forcerons l'air à la traverser; enfin nous doserons l'alcali dans l'eau ou la terre par les procédés connus. Sachant le poids de la terre ou le volume de l'eau mise en expérience, leur titre final en ammoniaque et celui de l'air, nous aurons tous les éléments nécessaires pour calculer les quantités respectives d'alcali contenues dans l'unité de mesure de chaque milieu et correspondant à l'équilibre de tension.

En multipliant ces expériences dans des conditions variées de température, de quantités d'ammoniaque, de nature des milieux, on obtient finalement, sinon l'expression mathématique des lois cherchées, au moins des données numériques et des diagrammes dont on peut tirer grand parti.

ÉCHANGES D'AMMONIAQUE ENTRE L'AIR ET L'EAU

Ces échanges dépendent de deux variables, le titre ammoniacal de l'air et la température.

Si l'on veut s'en tenir à l'étude des phénomènes naturels, il suffit de faire osciller la première variable entre $0^{mg},01$ et $0^{mg},06$ d'ammoniaque par mètre

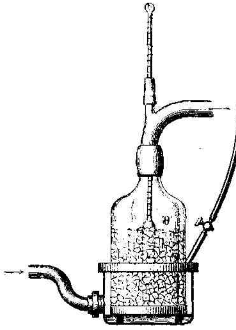


FIG. 15.

cube d'air, et la seconde entre zéro et 26 degrés : le titre ammoniacal de

l'atmosphère, sauf des cas de brouillard exceptionnel, ne dépasse pas 0mg,06, et la température de la mer ne s'élève jamais au-dessus de 26 degrés, même à l'équateur.

On fait passer à travers de l'eau pure contenue dans le barboteur qui a été décrit et qui pour la circonstance est muni d'un thermomètre et enveloppé dans du feutre, un courant continu d'air à un titre connu. Ce courant est préparé comme on sait (fig. 14). Il est facile, en suivant les indications d'un thermomètre Θ (fig. 15), de faire en sorte que l'eau du barboteur conserve une température constante. Si l'on veut une température voisine de zéro, on opérera en hiver et l'on produira un appel convenable de l'air extérieur dans la salle où est placée la grande colonne de braise, de manière à refoidir ou réchauffer le courant d'air qui circule dans cette colonne. Pour les températures plus élevées, on chauffera au besoin la salle à la demande du thermomètre. Après un temps suffisant, l'équilibre est établi entre les tensions de l'ammoniaque dans l'eau et dans le courant d'air. On met alors fin à l'expérience et l'on dose l'alcali dans le liquide du barboteur.

On répète les mêmes opérations à la même température en employant successivement des mélanges gazeux à des titres croissants.

Dans une autre série d'expériences, on fait varier la température et l'on étudie l'influence de ces variations pour divers titres ammoniacaux. Enfin on opère comparativement sur l'eau douce et sur l'eau de mer.

On pourrait objecter que dans l'atmosphère l'ammoniaque doit être carbonatée, que dans nos expériences nous mêlons seulement de l'ammoniaque libre au courant gazeux, et qu'en conséquence nous ne sommes pas placés dans les conditions naturelles. A cela il suffit de répondre que l'air sortant de notre colonne de braise contient la proportion ordinaire d'acide carbonique, qu'il est mis en présence de quantités d'alcali exactement comparables à celles qu'il rencontre dans l'atmosphère et que par suite il passe dans le barboteur un mélange gazeux identique à l'air normal.

Les tableaux suivants présentent les résultats d'un certain nombre d'expériences exécutées comme il vient d'être dit.

PARTAGE DE L'AMMONIAQUE ENTRE L'EAU DOUCE OU L'EAU DE MER ET L'AIR

A. — Expériences comparatives faites avec l'eau douce et l'eau de mer

Titre ammoniacal de l'air : $0^{mg},06$ dans 1 mètre cube.

Eau douce		Eau de mer	
Températures	Ammoniaque dans 1 litre d'eau	Températures	Ammoniaque dans 1 litre d'eau
degrés.	mg.	degrés.	mg.
5,8	11,58	5,3	11,76
7,6	7,41	13,2	4,21
12,7	5,03	20,2	2,45
20	2,56	26,7	1,35

B. — Partage pour divers titres de l'air

Titre $0^{mg},06$ dans 1 mètre cube		Titre $0^{mg},03$.		Titre $0^{mg},015$.	
Températures	Ammoniaque dans 1 litre d'eau de mer	Températures	Ammoniaque dans 1 litre d'eau de mer	Températures	Ammoniaque dans 1 litre d'eau de mer
degrés.	mg.	degrés.	mg.	degrés.	mg.
— 0,8	14,6	— 0,1	7,37	0,2	3,76
5,4	10,86	1,1	7,17	6,6	2,69
13,2	4,21	6	5,46	9	1,63
20,2	2,45	11,8	2,45	14,8	0,96
26,7	1,35	15,4	1,69	19,6	0,56
		23,4	0,81		

Les expériences rapportées dans le tableau A montrent que l'eau de mer se comporte à très peu près comme l'eau douce; la tension ammoniacale est un peu plus forte dans l'eau de mer. Eu égard à l'intérêt dominant qui s'attache au rôle de la mer dans les phénomènes naturels, les expériences suivantes ont *porté sur l'eau de mer exclusivement.*

D'après le tableau B, la tension de l'ammoniaque dans l'eau croît rapidement avec la température. Les résultats du même tableau permettent de construire trois courbes (fig. 16), correspondant chacune à un des titres ammoniacaux de l'air qu'on a étudiés, et représentant les variations de la quantité d'alcali prise par 1 litre d'eau de mer suivant la température.

L'examen de ces courbes montre qu'à une même abscisse OA correspondent *des ordonnées AB, AC, AD, qui sont sensiblement proportionnelles aux* titres ammoniacaux inscrits sur les courbes, autrement dit la quantité d'ammoniaque absorbée par 1 litre d'eau est proportionnelle à la tension de l'alcali dans

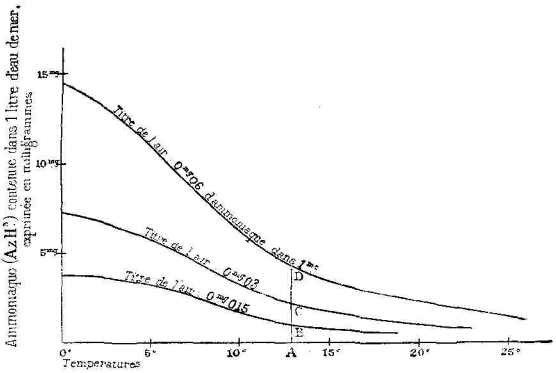

Ammoniaque (AzH^3) contenue dans 1 litre d'eau de mer, exprimée en milligrammes
15mg
10mg
5mg
Titre de l'air 0mg06 d'ammoniaque dans 1mc
Titre de l'air 0mg03
Titre de l'air 0mg015
D
C
E
0°
5°
10°
A
15°
20°
25°
Températures

FIG. 16.

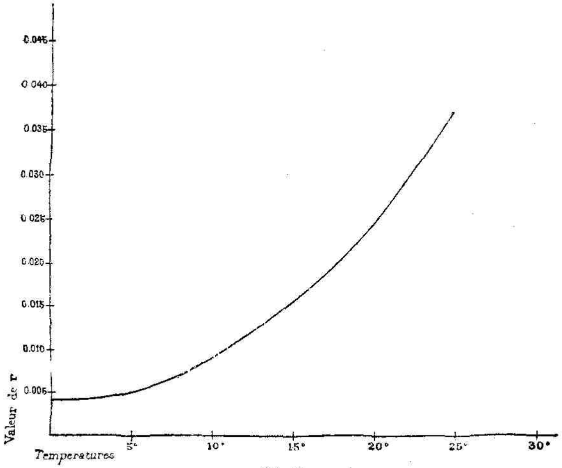

Valeur de r
0.045
0.040
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
5°
10°
15°
20°
25°
30°
Températures

FIG. 17.

l'air. C'est là une extension de la loi d'absorption des gaz au cas de pressions d'une extrême petitesse.

Entre les limites où l'on s'est placé et où se passent les phénomènes naturels, il y a donc, à chaque température, un rapport constant, quel que soit le titre de l'atmosphère, entre l'acali contenu, par exemple, dans 1 mètre cube d'air et celui que retient 1 litre d'eau mis en contact avec cet air. Pour chacune des températures étudiées, je déduis immédiatement du tableau B la valeur de ce *rapport :*

$$r = \frac{\text{ammoniaque dans 1 mètre cube d'air}}{\text{ammoniaque dans 1 litre d'eau}},$$

et je construis ensuite facilement la courbe représentant les variations de r en fonction de la température. En m'aidant de cette courbe qui est représentée figure 12, j'ai dressé une table, que nous appellerons *Table des rapports*, donnant de degré en degré les valeurs de r depuis zéro jusqu'à 26 degrés.

TABLE DES RAPPORTS INDIQUANT LE PARTAGE DE L'AMMONIAQUE ENTRE L'ATMOSPHÈRE ET L'EAU DE MER

pour des températures variant de zéro à 26 degrés.

$$r = \frac{\text{ammoniaque dans 1 mètre cube d'air}}{\text{ammoniaque dans 1 litre d'eau}}.$$

TEMPÉRATURES.	r	TEMPÉRATURES.	r	TEMPÉRATURES.	r
degrés.		degrés.		degrés.	
0	0,004	9	0,0083	18	0,0222
1	0,0041	10	0,0095	19	0,0242
2	0,0042	11	0,0108	20	0,0263
3	0,0044	12	0,0122	21	0,0284
4	0,0046	13	0,0136	22	0,0310
5	0,0050	14	0,0151	23	0,0339
6	0,0055	15	0,0166	24	0,0368
7	0,0063	16	0,0184	25	0,0398
8	0,0072	17	0,0202	26	0,0438

La valeur de r s'élève rapidement avec la température.

Si l'on veut se faire une idée des volumes de gaz et d'eau qui figurent dans l'expression de r et de l'avidité de l'eau pour l'ammoniaque, qu'on imagine un cube de 1 mètre de côté et au-dessous de lui une couche d'eau de 1 mètre superficiel et de 1 millimètre d'épaisseur. Cette couche a un volume égal à 1 litre; si l'on introduit de l'ammoniaque dans le cube, l'eau en prendra à zéro les 996 millièmes.

On voit quelle part revient à l'eau dans le partage de l'alcali entre elle et r.

APPLICATIONS AUX PHÉNOMÈNES NATURELS

I. — Une masse d'air à T°, contenant A milligrammes d'ammoniaque par mètre cube et saturée de vapeur d'eau, passe à une température inférieure $t°$. Il se condense un poids v kilogrammes de vapeur par mètre cube. Quel est en milligrammes le poids x d'ammoniaque absorbé par le poids v de vapeur condensée?

C'est la question du partage de l'ammoniaque entre une masse d'air nuageuse et la pluie qui s'en échappe.

En se reportant à la définition du rapport r, on voit immédiatement qu'après la condensation, la température étant $t°$, ce rapport a pour expression :

$$r_t = \frac{A - x}{\frac{x}{v}}$$

[x étant le poids d'ammoniaque absorbé par le poids v kilogrammes d'eau, $\frac{x}{v}$ est le poids absorbé par 1 litre];

d'où

$$x = A\frac{v}{v + r_t}.$$

L'ammoniaque restant dans l'air par mètre cube est :

$$A - x = A\frac{r_t}{v + r_t}.$$

r_t est donné par la table des rapports,
v par les tables de Regnault.

On fait abstraction de la contraction de l'air résultant du refroidissement, contraction négligeable dans les problèmes tels que ceux qui nous occupent.

Exemple. — *Prenons pour T des valeurs quelconques et pour les valeurs correspondantes de t des nombres tels qu'il se soit condensé dans tous les cas 1 gramme d'eau par mètre cube.* (Les tables de Regnault nous fourniront ces nombres.)

En appliquant la formule précédente, on trouvera pour x les valeurs ci-après :

T	t	x
25°	24°	0,027 A
20	18,9	0,04 A
15	13,7	0,064 A
10	8,3	0,11 A
5	2,7	0,19 A

Il s'en faut, on le voit, que toute l'ammoniaque soit emportée avec l'eau de condensation. Il est, par suite, inexact de dire qu'une pluie dépouille l'atmosphère de la majeure partie de son alcali.

II. — Une même masse d'air, primitivement saturée de vapeur d'eau à T°, subit des condensations successives en passant à des températures décroissantes T_1, T_2, T_3. Quel sera finalement le partage de l'ammoniaque entre l'air et la vapeur condensée?

Soient r_1, r_2, r_3, les valeurs des rapports fournis par notre table et correspondant à T_1, T_2, T_3, et soit v le poids d'eau formée par mètre cube à chaque condensation. Nous supposerons que les abaissements de température sont tels que v est constant.

On aura d'après ce qui précède :

AMMONIAQUE ABSORBÉE PAR L'EAU À CHAQUE CONDENSATION OU x.	AMMONIAQUE RESTANTE OU $A - x$.
Après la 1re condensation : $A \dfrac{v}{v + r_1}$.	$A \dfrac{r_1}{v + r_1}$.
Après la 2e condensation : $A \dfrac{r_1}{v + r_1} \cdot \dfrac{v}{v + r_2}$.	$A \dfrac{r_1}{v + r_1} \cdot \dfrac{r_2}{v + r_2}$.
Après la 3e condensation : $A \dfrac{r_1}{v + r_1} \cdot \dfrac{r_2}{v + r_2} \cdot \dfrac{v}{v + r_3}$.	$A \dfrac{r_1}{v + r_1} \cdot \dfrac{r_2}{v + r_2} \cdot \dfrac{r_3}{v + r_3}$.

(On néglige dans ces calculs la contraction de l'air due au refroidissement.)

EXEMPLE : $T = 20°$ $v = 1^{gr}$.

TEMPÉRATURES.	AMMONIAQUE ABSORBÉE À CHAQUE CONDENSATION.	TEMPÉRATURES.	AMMONIAQUE ABSORBÉE À CHAQUE CONDENSATION.
degrés.		degrés.	
$T_1 = 18,9$	0,040 A	$T_7 = 11,3$	0,059 A
$T_2 = 17,85$	0,042 A	$T_8 = 9,8$	0,064 A
$T_3 = 16,72$	0,044 A	$T_9 = 8,2$	0,071 A
$T_4 = 15,6$	0,047 A	$T_{10} = 6,2$	0,079 A
$T_5 = 14,3$	0,050 A	$T_{11} = 3,8$	0,081 A
$T_6 = 12,8$	0,057 A	$T_{12} = 1,2$	0,072 A

La somme des quantités d'ammoniaque successivement absorbées par l'eau est 0,7 A.

Si l'on imagine une couche nuageuse marchant d'une région chaude vers une région froide et subissant des condensations successives dans les conditions énoncées, l'air de cette couche se dépouillera d'une portion de son ammoniaque suivant la loi que représentent les chiffres du tableau précédent. Pour un refroidissement progressif de 20 degrés à 1°,2, lequel serait considérable, cette portion atteindrait les 7 dixièmes de l'alcali contenu primitivement dans l'air.

On remarquera, d'après le tableau précédent, que la quantité d'alcali condensée dans chaque gramme croît à mesure que la température diminue, malgré l'appauvrissement graduel de l'air; cela nous fait comprendre comment les pluies d'hiver, bien que débitées par des masses déjà refroidies, c'est-à-dire déjà dépouillées d'alcali par des condensations antérieures, sont cependant aussi et même plus riches que les pluies d'été, ainsi que l'ont montré les recherches de MM. Lawes et Gilbert.

Les phénomènes naturels sont plus complexes que ceux que nous avons examinés; cependant les résultats auxquels nous sommes conduits doivent donner une idée, sinon une mesure, de ces phénomènes. Le cas de la couche nuageuse que nous venons de considérer ressemble beaucoup à celui de l'air transporté par les vents réguliers qui s'avancent de l'équateur vers les zones tempérées ou froides. Cet air soumis à des condensations successives se dépouillerait donc dans sa marche d'une quantité notable d'ammoniaque, et par suite les régions froides seraient plus pauvres en alcali que les régions chaudes. Les vents de la région Nord ont, en effet, d'après mes dosages, un titre ammoniacal inférieur à celui des vents de la région Sud.

En réalité, la pluie peut, suivant la température et l'état ammoniacal des régions où elle se forme et où elle passe, prendre ou céder de l'ammoniaque à l'air. Sa teneur ammoniacale n'apprend rien sur celle des couches atmosphériques d'où elle provient.

Les dosages continus de l'ammoniaque aérienne que j'ai poursuivis pendant plus d'un an, montrent que les chutes de pluie font varier le titre de l'air tantôt en plus, tantôt en moins; ces variations disparaissent dans les moyennes.

Mais supposons qu'un observateur puisse recueillir l'eau pluviale là où elle prend naissance. Alors l'ammoniaque contenue dans la pluie sera en équilibre de tension avec l'atmosphère ambiante, et il existera entre l'alcali de l'air et celui de l'eau le rapport r dont nous avons parlé. Si, par exemple, la température est de 15 degrés et qu'on trouve 2 milligrammes par litre d'eau pluviale, on pourra poser :

$$\frac{\text{Ammoniaque dans } 1^{\text{mc}} \text{ d'air}}{2^{\text{mg}}} = r_{15}.$$

Notre table des rapports donne :

$$r_{15} = 0,017;$$

d'où :

$$\text{Ammoniaque dans } 1^{\text{mc}} \text{ d'air} = 0^{\text{mg}},034.$$

Des observations qui seraient faites au sein des nuages sur une montagne et dans lesquelles on déterminerait directement le titre de l'air, permettraient de vérifier nos expériences et nos calculs. Cette vérification se fait très simplement par l'examen de la rosée. Celle-ci est une condensation qui demeure dans le milieu où elle s'est faite et dont la tension ammoniacale est en équilibre avec l'air des basses régions. Appliquée à ce cas, la vérification est très satisfaisante. M. Boussingault a trouvé, en effet, une moyenne de 6 milligrammes d'ammoniaque par litre dans des rosées recueillies en septembre et octobre. Étant donnés le lieu et l'époque des observations, on doit estimer que ces condensations se produisaient à une température voisine de 8 degrés. On peut donc écrire :

$$\frac{\text{Ammoniaque dans } 1^{\text{mc}} \text{ d'air}}{6^{\text{mg}}} = r_8 = 0,0072;$$

d'où :

$$\text{Ammoniaque dans } 1^{\text{mc}} \text{ d'air} = 0^{\text{mg}},043.$$

Ce chiffre de $0^{\text{mg}},043$ s'accorde avec les taux d'ammoniaque que j'ai trouvés dans l'atmosphère par les nuits sereines pendant lesquelles se forme la rosée.

On a vu que, dans les régions inférieures de l'atmosphère, le titre ammoniacal est, en moyenne, bien plus fort par les nuits sereines ($3^{\text{mg}},21$ dans 100 mètres cubes) que par les nuits où le ciel est couvert ($1^{\text{mg}},98$). Nous pouvons maintenant nous rendre compte de ce fait. Par suite du rayonnement nocturne, les couches atmosphériques se refroidissent d'autant plus qu'elles sont plus élevées. La vapeur d'eau condensée dans les hautes régions, descendant vers le sol, rencontre successivement des couches de moins en moins froides. A chaque rencontre elle abandonne une partie de l'ammoniaque qu'elle a absorbée en se formant dans la couche supérieure ; par là, elle enrichit en alcali l'air ambiant. Le phénomène se renouvelant, le titre ammoniacal des régions inférieures, qui est celui qu'on a déterminé dans les expériences rapportées plus haut, peut s'élever considérablement.

Enfin il y avait intérêt à savoir comment se fait le partage de l'ammoniaque entre l'air et la glace. Dans un tube en U maintenu à une température de — 20°,5 au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, j'ai fait passer durant trois jours un courant d'air fourni par une trompe à eau et chargé, par le procédé qu'on a vu, d'une quantité d'ammoniaque 50 fois supérieure au titre moyen de l'atmosphère. Le courant d'air contenant de la vapeur d'eau, il s'est formé, dès le début, sur les parois du tube une couche de givre qui a crû constamment. J'ai finalement recherché l'ammoniaque dans l'eau de fusion du givre ; je n'en ai pas trouvé une trace ; je n'en ai pas trouvé davantage en répétant l'expérience à —3 degrés. La glace *sèche* ne prend donc point d'ammoniaque à l'air. Ce résultat ne manque pas d'importance. Il prouve qu'une masse d'air, dépouillée par un refroidissement de 20 degrés à zéro d'une partie, soit à peu près des 2/3 de son ammoniaque, en retient toujours 1/3 qu'un plus grand abaissement de température ne lui enlève pas. Bien au contraire, en passant

au-dessous de zéro, l'eau doit abandonner l'alcali qu'elle a précédemment absorbé.

Si l'on trouve de l'ammoniaque dans la neige sèche, c'est que celle-ci a entraîné en tombant, grâce à son énorme développement superficiel et à la lenteur de sa chute, du nitrate d'ammoniaque en poussière. La neige humide, qu'on appelle d'ordinaire neige fondue, peut évidemment se comporter à la manière de l'eau.

La résistance de l'ammoniaque à l'absorption par les météores glacés me fournit une explication rationnelle d'un fait parfaitement constaté, mais fort extraordinaire ; je veux parler de la richesse en ammoniaque de certains brouillards, par exemple de celui que M. Boussingault a observé à Paris et qui contenait 138 milligrammes d'alcali par litre d'eau déposée. Supposons qu'une couche d'air relativement chaude s'étende, à une certaine altitude, au-dessus d'une couche de température inférieure à zéro. Le fait ne doit pas être bien rare ; on l'a observé lors du grand hiver de 1879 à 1880, pendant lequel la température du sommet du Puy-de-Dôme a été longtemps supérieure d'une dizaine de degrés à celle du pied de la montagne. Aux confins des deux couches considérées, il se fait un mélange, et en même temps une condensation de vapeur en fines gouttelettes, qui contiennent une certaine quantité d'ammoniaque ; celles-ci, en tombant, pénètrent plus avant dans la couche froide et s'y convertissent en cristaux glacés ; dès lors, elles laissent dégager leur ammoniaque, qui enrichit l'air de cette couche. Maintenant, que la couche chaude, qui sera, si l'on veut, un courant supérieur descendant à terre, envahisse peu à peu toutes les couches de température inférieure à zéro situées au-dessous d'elle, les mêmes condensations et congélations de la vapeur d'eau, le même enrichissement de l'air ambiant se reproduiront de proche en proche. Les apports d'alcali d'une couche à la suivante iront en croissant, parce que les condensations successives se formeront dans des milieux de plus en plus riches. Dans la réalité, le phénomène sera évidemment continu. Si, dans le voisinage du sol, la température se relève au-dessus de zéro, les produits des condensations, liquides au moment de leur formation, puis glacés dans leur trajet, redeviendront liquides et pourront constituer un brouillard. L'intensité de l'effet produit dépend de causes multiples, telles que températures, titres ammoniacaux, régularité de progression de la couche supérieure, calme de l'atmosphère ; mais dans des conditions exceptionnellement favorables le brouillard pourra posséder une richesse ammoniacale exceptionnelle.

Pour compléter l'étude de la diffusion de l'ammoniaque à la surface du globe, il faudrait encore examiner comment elle se partage d'une part entre l'air et la terre, d'autre part entre la terre et l'eau. Les expériences relatives à ces questions s'exécuteraient suivant la méthode générale précédemment indiquée et ne présenteraient pas vraisemblablement de difficultés spéciales. Mais de telles recherches sont encore à faire.

Malgré cette lacune, nous allons voir qu'on peut, en s'appuyant sur les faits déjà acquis, arriver à des idées nettes sur la question principale que nous avons en vue, l'origine et la circulation de l'ammoniaque à la surface du globe.

CIRCULATION DE L'AMMONIAQUE A LA SURFACE DU GLOBE

L'atmosphère doit nécessairement puiser l'ammoniaque qu'elle contient à quelque source, résidant soit en elle-même, soit au dehors et capable d'entretenir son approvisionnement. S'il en était autrement, elle serait bientôt dépouillée d'alcali. En effet, ramenée dans toute sa hauteur à la pression uniforme de 760 millimètres, elle envelopperait la terre d'une couche de 8000 mètres d'épaisseur ; il y aurait ainsi au-dessus de chaque hectare 80 millions de mètres cubes d'air qui, au titre moyen de $0^{mg},02$ par mètre cube, contiendraient à peu près $1^{kg},6$ d'ammoniaque. Qu'on multiplie cette quantité par 4 pour reporter tout l'alcali sur les continents qui n'occupent guère que le quart de la surface du globe, on arrive à $6^{kg},4$. Or ce nombre n'est encore qu'une faible fraction de la consommation annuelle d'ammoniaque qui se produit par le seul fait de l'absorption par la terre arable indépendamment des végétaux. Si donc le stock d'alcali aérien ne se renouvelait pas, il serait vite épuisé. A quelle source s'alimente-t-il ?

Il y a des circonstances où l'ammoniaque est cédée de la surface du sol à l'atmosphère : les agglomérations urbaines, la fermentation des matières organiques amoncelées comme le fumier, en abandonnent à l'état gazeux. Mais les quantités d'alcali que gagne ainsi l'atmosphère, sont bien inférieures à celles qu'empruntent le sol et les végétaux et peuvent être négligées à priori.

On a supposé que sous des influences électriques l'ammoniaque prenait naissance au sein même de l'atmosphère par l'union directe de l'azote et de l'hydrogène de l'eau, et qu'il se produisait dans cette occasion du nitrite d'ammoniaque :

$$2\,Az + 4\,HO = AzO^3AzH^4O.$$

Malheureusement nous ne pouvons reproduire cette réaction ni par l'étincelle électrique ni par l'effluve continu. Renonçons donc à une hypothèse, dont nous n'avons d'ailleurs nul besoin, ainsi qu'on va le voir.

On a pensé encore que l'ammoniaque était tantôt prise par le sol, tantôt rendue par lui à l'air, suivant les besoins de l'un et de l'autre, et que ce jeu suffisait à entretenir dans l'atmosphère un taux convenable de l'alcali. Depuis que l'absorption continue par la terre est démontrée, ces idées ne sont plus admissibles.

Il y a une source importante d'ammoniaque, c'est la mer. Celle-ci en contient environ $0^{mg},4$ par litre (1), et il est facile de calculer qu'à ce taux l'approvisionnement est considérable. En vertu de sa tension, l'ammoniaque marine

(1) J'ai trouvé $0^{mg},4$ à $0^{mg},5$ d'ammoniaque dans l'eau de la Manche, puisée à marée haute près de Saint-Valery-en-Caux. M. Marchand et M. Boussingault avaient dosé antérieurement $0^{mg},57$ et $0^{mg},2$ de cet alcali. Il serait très intéressant d'avoir des chiffres se rapportant aux mers tropicales et polaires. De tels résultats me font défaut. Je n'adopte le chiffre de $0^{mg},4$ que faute de plus amples renseignements. D'ailleurs il importe peu pour les raisonnements qui suivent, que ce chiffre soit ou non très exactement applicable à l'ensemble des mers.

peut passer dans l'air et en réparer les pertes. Mais la question de son origine ne se trouve pas ainsi résolue, les termes en sont seulement changés. D'où vient donc l'ammoniaque de la mer?

L'ammoniaque empruntée à l'air par le sol nitrifie rapidement; les nitrates produits sont absorbés par les racines des végétaux ou dissous et emportés aux rivières par les eaux pluviales. L'ammoniaque fixée directement par le feuillage des plantes est transformée *en matière protéique, qui, après la mort de ces* plantes, fournit soit, dans des cas assez rares, de l'ammoniaque gazeuse restituée immédiatement à l'air, soit, nous le verrons, des nitrates qui ont le même sort que les premiers. Ainsi la surface des continents peut être assimilée à une immense nitrière alimentée par des emprunts d'ammoniaque faits à l'air, et *cette nitrière, incessamment drainée par les eaux fluviales, envoie l'ammoniaque* nitrifiée dans les fleuves et finalement à la mer. La quantité d'acide nitrique ainsi ravie aux continents se chiffre par millions de tonnes en une année. M. Boussingault a montré que la Seine seule emporte en vingt-quatre heures une quantité de cet acide équivalant à 238 tonnes de nitrate de potasse dans les *eaux moyennes*; et qu'est le débit de la Seine, comparé à celui de tous les fleuves réunis? La mer reçoit, en outre, par les pluies, une partie de l'acide nitrique formé dans l'air par les décharges électriques. Un calcul grossier prouve que ces diverses sources lui fournissent des apports qui seraient capables de l'enrichir considérablement avec les siècles. Et cependant l'eau de mer ne contient, d'après mes analyses, que $0^{mg},2$ à $0^{mg},3$ d'acide nitrique par litre. Cet acide y disparaît donc nécessairement. Il y est employé, sans doute, par la végétation à la formation des composés azotés destinés à la nutrition des animaux marins; et la destruction de ces composés ne doit pas reproduire de l'acide nitrique, autrement cet acide ne disparaîtrait pas dans la mer, contrairement à ce que l'on vient de voir. La matière azotée, dans ce milieu peu oxygéné, doit donner de l'ammoniaque, laquelle, en vertu des lois des échanges, passe dans l'atmosphère pour être distribuée de nouveau aux continents.

La circulation de l'ammoniaque, à la surface du globe, grâce au mouvement de l'atmosphère, peut donc se concevoir ainsi : diffusion de l'alcali de la mer dans l'air, transmission de l'air aux continents en vue de l'entretien au moins partiel de la végétation, transformation sur les continents en nitrates qui retournent à la mer, transformation dans la mer des nitrates en ammoniaque, *puis retour à l'air. Elle serait la même que celle de la vapeur d'eau et n'en* différerait qu'en ce qu'elle est accompagnée de modifications chimiques.

L'activité de cette circulation doit être considérable, car le stock d'ammoniaque aérienne est bien inférieur à la consommation annuelle par les sols et les végétaux. Il n'y a à cela rien qui doive surprendre. La circulation de la vapeur d'eau a *une activité du même ordre; un prisme d'air reposant sur un carré* de 1 mètre superficiel et ayant toute la hauteur de l'atmosphère ne renferme que 50 à 60 kilogrammes de vapeur, et sur le même carré il tombe annuellement de 10 à 40 fois plus d'eau.

Par sa conversion en ammoniaque opérée au sein de la mer, le composé *azoté a pris l'état le plus propre à sa diffusion; il passe dans l'atmosphère et* voyageant avec elle, va, comme l'acide carbonique et la vapeur d'eau, au-devant

des êtres privés de locomotion, à la nutrition desquels il doit contribuer.

Les eaux marines sont le réservoir d'une quantité énorme d'ammoniaque. En admettant qu'elles en contiennent $0^{mg},4$ par litre en moyenne et qu'étendues sur toute la surface du globe en une couche uniforme elles offrent une profondeur de 1000 mètres, on trouve que leur approvisionnement en ammoniaque est de 4000 kilogrammes à l'hectare, tandis que celui de l'atmosphère est, comme on l'a vu, de $1^{kg},6$ en moyenne.

D'où il résulte que la mer, beaucoup plus riche que l'atmosphère en ammoniaque, est non seulement le réservoir de cet alcali, mais encore le régulateur de sa distribution. Elle joue ainsi un rôle que je lui ai déjà attribué à l'égard de l'acide carbonique. Il est seulement à remarquer que les variations du taux d'ammoniaque dans l'air sont bien plus grandes que celles du taux d'acide carbonique. On en trouve la raison dans un fait déjà signalé : l'approvisionnement de l'atmosphère en ammoniaque est bien inférieur à ce qu'en absorbent en un an les continents, tandis que le stock d'acide carbonique aérien pourrait suffire aux besoins de la végétation pendant plusieurs années.

Nous arrivons à cette conclusion dernière, qui n'est pas sans intérêt pour la statique chimique du globe, à savoir que la mer est le réservoir commun de trois des principaux aliments des plantes, l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque.

Si l'on voulait faire une étude complète de l'atmosphère, il y aurait encore à rechercher l'ozone et peut-être bien d'autres gaz et vapeurs, tels que carbures d'hydrogène, etc. Mais le rôle de ces corps dans les phénomènes de la végétation est inconnu ; je ne m'y arrêterai pas.

ORIGINE ET ENTRETIEN DU STOCK DES COMPOSÉS AZOTÉS NÉCESSAIRES A LA VÉGÉTATION

On vient de voir comment les composés azotés, ammoniaque et acide nitrique, circulent, en se transformant, entre les plantes et les milieux environnants. A cette question s'en rattache une autre, non moins intéressante, celle de l'origine et de l'entretien du stock de ces composés. Pour bien poser cette seconde question et en montrer toute l'importance, il est nécessaire d'entrer dans quelques développements.

L'azote est un aliment nécessaire des plantes. En passant dans leurs tissus et ensuite dans ceux des animaux, il donne des principes organiques qui, après la mort des êtres auxquels ils appartenaient, se décomposent et produisent, en proportions variables suivant les cas, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique et une petite quantité d'azote libre. MM. Lawes, Gilbert et Pugh ont cherché à déterminer la proportion d'azote libre qui se forme dans cette circonstance. A cet effet, ils ont abandonné à la décomposition des graines pilées et mêlées avec de la pierre ponce ou des graines ayant germé ; ces graines étaient maintenues au sein d'un courant d'air ; on dosait l'ammoniaque dans cet air et l'azote

total dans le résidu de la décomposition ainsi que dans des graines semblables à celles des expériences ; on comptait comme dégagé à l'état libre l'azote non retrouvé. Les résultats furent variables, mais accusèrent le plus souvent une perte d'azote gazeux correspondant à 1/5ᵉ ou 1/10ᵉ de l'azote total. M. Reiset est aussi arrivé à un chiffre du même ordre en opérant sur du fumier et de la chair musculaire en putréfaction ; il se servait dans ces recherches de l'appareil bien connu qu'il imagina, en collaboration avec Regnault, pour l'étude des gaz de la respiration animale. Ainsi on doit admettre que dans la destruction spontanée de la matière quaternaire azotée, une fraction de l'azote total de cette matière, fraction qu'on peut grossièrement évaluer à 1/7ᵉ, se dégage à l'état libre.

D'autre part, M. Boussingault, à la suite de travaux mémorables, a été conduit à énoncer que l'azote libre n'est pas assimilé directement par les végétaux. Seules, les combinaisons de l'azote, et sans doute l'ammoniaque et l'acide nitrique exclusivement, pourraient donc leur servir d'aliments azotés. Mais alors il y aurait lieu de s'inquiéter de la disparition continue d'azote combiné accompagnant, comme on vient de le voir, la décomposition de la matière organisée et entraînant une diminution graduelle de ce stock de composés azotés nécessaires à la végétation. Ne viendrait-il pas un temps où, ces composés faisant défaut, toute vie cesserait à la surface du globe ?

Ces craintes ne seraient pas fondées s'il existait une cause naturelle faisant entrer l'azote gazeux en combinaison et si cette cause suffisait à réparer les pertes d'azote combiné signalées plus haut. Or plusieurs causes réparatrices de ce genre ont été mises en avant.

On a supposé que l'oxygène et l'azote, condensés dans les pores de la terre végétale, pouvaient se combiner directement en vertu d'une exaltation particulière de leur affinité réciproque due à la condensation. On a supposé aussi qu'ils s'unissaient pendant la combustion lente de la matière organique. Les expériences de M. Boussingault sur la nitrification, mes propres expériences démontrant que la terre végétale n'a nullement la propriété de condenser les gaz et enfin celles que j'ai exécutées en collaboration avec M. Muntz et qui ont prouvé la nécessité d'un ferment pour produire la nitrification, ont renversé ces hypothèses.

M. Dehérain a annoncé que des matières organiques ternaires, le glucose notamment, peuvent fixer l'azote gazeux sous l'influence des alcalis, pour former des composés quaternaires azotés, et que la matière organique contenue dans la terre végétale possède la même propriété. J'ai répété les expériences qui avaient conduit à ces conclusions en m'appliquant à employer un procédé direct d'analyse (*Comptes rendus*, mai 1876). J'ai maintenu à l'ébullition pendant plusieurs jours des liqueurs contenant du glucose et de la soude et enfermées dans des tubes scellés en présence de volumes déterminés d'azote ; à la fin de l'expérience, j'ai retrouvé dans chaque tube à l'état gazeux tout l'azote employé, sans la moindre perte. Dans des dissolutions des mêmes substances, j'ai fait barboter pendant trente-six heures des volumes connus d'azote ; pas une trace de ce gaz n'a disparu. J'ai abandonné dans de l'azote pur du terreau de jardinier soit seul, soit mêlé avec du carbonate de chaux ou des alcalis ; un an après, j'ai pu extraire des récipients la totalité du gaz qui y avait été introduit. Le fait de la

fixation de l'azote gazeux dans les conditions énoncées ne me paraît donc pas admissible.

M. Berthelot a fait mieux; il a réussi à fixer, sous l'influence de décharges électriques obscures, l'azote gazeux sur la benzine, l'essence de térébenthine, la cellulose, la dextrine (*Annales de chimie et de physique*, 1877, t. X). Ses résultats sont incontestables. Étendant leurs conséquences aux végétaux vivants, M. Berthelot pense que les matières ternaires de ces derniers sont capables d'assimiler l'azote gazeux sous l'influence des effluves électriques qui traversent incessamment l'atmosphère, et, d'après lui, si M. Boussingault n'est jamais parvenu à constater une fixation d'azote atmosphérique, c'est qu'il a opéré *in vitro*, à l'abri des influences électriques. On pourrait interpréter dans ce sens des expériences de M. Grandeau. Ce savant a cultivé comparativement des plantes à l'air libre et sous une cage en fil de fer dans laquelle la tension électrique était constamment nulle. Dans ces conditions, les plantes ont acquis un développement moindre sous la cage qu'à l'air libre, différence qui pourrait être attribuée à ce que les plantes soustraites aux effluves n'ont pas assimilé d'azote gazeux. Mais M. Naudin a trouvé, à la suite d'expériences analogues aux précédentes, que l'électricité était sans effet sur la végétation. J'ai répété des essais de même genre, en collaboration avec M. Muntz, dans la ferme de Joinville-le-Pont. Des cages de 2 mètres de hauteur, couvrant plusieurs mètres carrés, ont été tendues dans des champs de luzerne, de céréales, de betteraves, de pommes de terre et sur des maïs. Aucune différence n'a pu être saisie entre les cultures à l'air libre et sous cages. Si l'effluve électrique favorisait l'assimilation de l'azote par les végétaux vivants, il y a tout lieu de croire qu'elle contribuerait à leur développement général. Il faut avouer que ces diverses expériences ne sont pas suffisantes et en appellent d'autres. En somme l'influence de l'électricité sur la fixation directe de l'azote par les plantes est encore problématique.

La science fera, sans doute, connaître quelque jour si l'azote atmosphérique peut, dans certaines conditions, ou ne peut point servir d'aliment aux végétaux. Sans préjuger la solution à intervenir, on peut se placer dans le cas de la négative et examiner ce qui arriverait alors. Voici donc la question à l'énoncé de laquelle nous voulions arriver: si l'azote n'est assimilé par les végétaux qu'autant qu'il est combiné, existe-t-il une cause naturelle qui fasse rentrer en combinaison l'azote mis en liberté dans la décomposition de la matière organisée, et cette cause réparatrice est-elle assez puissante pour assurer la conservation du stock d'azote combiné dont les végétaux ont besoin?

Il y a longtemps déjà que M. Boussingault a insisté sur l'importance de la production d'acide nitrique dans l'atmosphère par la combinaison directe de l'azote et de l'oxygène sous l'influence des décharges électriques. C'est là un fait incontestable. J'estime qu'on peut y trouver, d'une manière satisfaisante, la cause réparatrice cherchée. Sans prétendre démontrer l'exactitude rigoureuse de cette opinion, je crois pouvoir avancer qu'elle n'est pas invraisemblable et la justifier en quelque manière par les considérations suivantes.

La matière organique produite annuellement sur 1 hectare contient au plus, en moyenne, 60 kilogrammes d'azote, qui est emprunté au stock existant des *composés azotés; 1/7e seulement de cet azote, soit 9 kilogrammes environ,* est

ultérieurement dégagé à l'état libre. Si l'on considère que la végétation occupe au maximum la moitié des continents et, par suite, 1/8e environ de la surface du globe, cette perte de 9 kilogrammes d'azote gazeux par hectare couvert de végétaux, se réduit approximativement à 1kg,1 par hectare de la surface totale Pour faire face à cette dernière perte, il suffit donc d'une production d'acide nitrique équivalant à 1kg,1 d'azote par hectare sur le globe entier. Or MM. Lawes et Gilbert, à Rothamsted, ont trouvé que la pluie apportait au sol, à l'état d'acide nitrique, 0kg,84 d'azote par hectare et par an ; d'après M. Marchand, cet apport s'élève dans le pays de Caux à 2kg,7 ; d'après M. le colonel Chabrier, à 2kg,8 dans la Provence ; et il est extrêmement probable qu'il dépasse de plus en plus ces chiffres à mesure qu'on se rapproche de la zone torride, région où se produisent avec le plus d'énergie et de continuité les décharges électriques dans l'atmosphère.

L'entretien du stock d'azote combiné existant à la surface du globe par la seule production de l'acide nitrique dans l'air est donc une hypothèse acceptable, qui offre l'avantage d'avoir pour point de départ un phénomène naturel parfaitement certain. Mais je n'exclus nullement la réalité d'autres causes réparatrices, et j'attends du développement ultérieur de la science la solution complète de la question.

Il existe *actuellement, sur les continents à l'état d'acide nitrique et surtout* dans les mers à l'état d'ammoniaque, un stock considérable d'azote combiné. Pour en expliquer l'origine, il suffirait d'admettre que la production nitreuse au sein de l'atmosphère a fait annuellement entrer en combinaison une quantité d'azote libre plus grande que celle qui a été dégagée dans le même temps par la décomposition de la matière organisée ; en sorte que, d'année en année, la nature aurait, en quelque manière, économisé de l'azote combiné et constitué peu à peu l'approvisionnement actuel. Notons enfin que le taux de l'ammoniaque aérienne est proportionnel à la tension de l'ammoniaque marine, que, par suite, la quantité d'alcali transportée par l'atmosphère aux continents croît avec l'approvisionnement marin, et qu'ainsi la végétation est d'autant plus favorisée que l'approvisionnement dont il s'agit est plus considérable.

DU SOL

Au point de vue agricole, l'intérêt qui s'attache à l'étude du sol est manifeste. Le sol est le support des plantes et le magasin d'une partie de leurs aliments. C'est par le sol presque uniquement que le cultivateur peut agir sur la végétation, soit en lui donnant des façons, soit en y introduisant des engrais. Les plantes se nourrissent dans deux milieux, le sol et l'atmosphère. Celle-ci nous échappe absolument ; le sol demeure entre nos mains ; il peut être soumis à l'expérimentation, enrichi, amendé, transformé peu à peu.

Laissant de côté l'histoire de la formation des sols, qui est du domaine de la géologie, nous examinerons successivement les éléments qui entrent dans leur constitution, les moyens de déterminer et de doser ces éléments, les propriétés physiques de la terre végétale, puis ses propriétés chimiques ; enfin nous appliquerons l'analyse à la recherche des principes fertilisants contenus dans les sols.

I. — CONSTITUTION DES SOLS

On distingue quatre sortes d'éléments dans les sols : le sable, l'argile, le calcaire et la matière organique. Rien n'est plus simple que de mettre en évidence l'existence de ces éléments divers. Si l'on délaye une terre dans l'eau, puis qu'on laisse reposer, une partie des éléments se précipite en quelques instants ; c'est le sable. Qu'on décante ensuite le liquide et qu'on verse un acide sur le résidu solide. Très souvent on observera un dégagement de gaz plus ou moins abondant ; ce gaz est de l'acide carbonique ; il atteste la présence du carbonate de chaux ou calcaire. Le calcaire joue un rôle si considérable et si utile dans les sols que, bien qu'il y fasse parfois défaut, il convient de le considérer comme un élément essentiel d'une bonne terre. Portons sur un filtre le résidu de l'attaque à l'acide et lavons-le complètement ; il nous restera une natière qui durcit par dessiccation, qui devient plastique en prenant de l'eau, qui présente, en un mot, tous les caractères physiques de l'argile et qu'on désigne sous ce nom. Enfin, si 'on chauffe de la terre végétale en vase clos, elle noircit, ou brunit tout au moins ; c'est le signe qu'elle renferme de la matière organique que la chaleur a carbonisée. Les quatre sortes d'éléments que nous venons de reconnaître se ren-

contrent dans les sols en proportions extrêmement variables; l'argile et le calcaire notamment peuvent même y manquer. Chacun de ces éléments mérite une étude spéciale.

1° ARGILE

Les géologues donnent le nom d'argile à une roche tendre, délayable dans l'eau et formant avec elle une pâte plus ou moins liante, qui, en se desséchant, prend de la dureté, se contracte et se fendille. Cette substance est avide d'eau, ce qui fait qu'elle happe à la langue. Elle présente des couleurs très variées selon la nature des oxydes métalliques qu'elle renferme; à l'état de pureté elle est blanche. Quant à la composition, c'est un silicate d'alumine hydraté contenant le plus souvent des matières sablonneuses diverses associées à l'oxyde de fer, au calcaire, etc. Elle est grasse ou maigre, suivant qu'elle contient peu ou beaucoup de sable. Son eau de constitution peut varier entre 8 et 25 pour 100.

L'argile provient de la décomposition des roches silicatées. Sous l'influence des agents atmosphériques, humidité, oxygène, acide carbonique, ces roches subissent une destruction lente. Leurs alcalis et leurs terres se carbonatent; les carbonates formés, le carbonate de chaux lui-même qui se dissout à la faveur de l'acide carbonique, sont éliminés par les eaux, en même temps qu'une partie de la silice rendue libre, laquelle, sortant de combinaison, est soluble. Le silicate d'alumine demeure intact; en s'hydratant, il forme l'argile. Le fer, qui devient insoluble en se suroxydant, reste avec lui. L'argile conserve, en outre, de petites quantités d'autres substances, alcalis et terres, qui sont comme des témoins de son origine.

L'argile qu'on trouve dans la terre végétale peut avoir été soit formée sur place, soit transportée par les eaux. Jusqu'à ces dernières années, on l'a séparée des autres éléments par simple lévigation. Cette manière de procéder fournit, dans les dosages, des chiffres exagérés. J'ai montré qu'il fallait avoir recours à une autre méthode pour obtenir des résultats exacts. En étudiant ce sujet, j'ai été conduit à des notions nouvelles dont je vais présenter le résumé.

Coagulation des limons.

Qu'on jette sur deux filtres deux lots identiques d'une même terre, et qu'on verse sur l'un de l'eau ordinaire, sur l'autre de l'eau distillée. Le liquide filtré du premier lot sera limpide, celui du second lot sera trouble. Il n'y a entre les deux expériences qu'une différence, qui tient aux deux sortes d'eaux employées; l'une renferme des sels en dissolution, l'autre n'en renferme point. C'est donc à la présence ou à l'absence de ces sels qu'il paraît naturel d'attribuer la limpidité ou le trouble de la liqueur filtrée. Rien n'est plus simple que de vérifier cette conjecture.

On lave de la terre sur un filtre jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée des sels calcaires qu'elle contient; puis on la délaye dans un grand volume d'eau distillée,

on agite le mélange et on abandonne au repos. Les plus gros éléments se déposent les premiers; après eux, il s'en déposera d'autres plus menus et cela pendant assez longtemps, mais le liquide restera toujours limoneux. Si l'on sépare ce liquide trouble par décantation, qu'on y verse une petite quantité d'un sel calcaire et qu'on agite, on verra se former des flocons qui tomberont vite au fond du vase, et le liquide sera bientôt clarifié. Les sels calcaires ont donc la propriété de coaguler et de précipiter les matières limoneuses qui restent indéfiniment en suspension dans l'eau distillée. Pour que l'expérience se fasse bien, pour que les limons de la terre employée entrent en diffusion dans l'eau pure, il faut, comme nous l'avons dit, éliminer préalablement par des lavages les sels calcaires, lesquels consistent principalement en bicarbonate, nitrate, sulfate de chaux. En attaquant la terre par l'acide chlorhydrique, on y parvient mieux encore que par des lavages à l'eau.

Nous pouvons maintenant expliquer l'expérience des deux filtres dont nous avons parlé : les limons diffusés dans l'eau distillée passent à travers les filtres, tandis que l'eau ordinaire, par l'action de ses sels, les fait prendre en grumeaux que le papier arrête.

1/5000ᵉ de chaux, libre ou engagée dans un sel, précipite les limons immédiatement, 1/10 000ᵉ en quelques jours; la dose de 1/20000ᵉ paraît inefficace. Ces chiffres n'ont d'ailleurs rien d'absolu, car ils varient avec les différents limons employés. Les sels de magnésie ont une action presque égale à celle des sels calcaires; ceux de potasse produisent les mêmes effets sous des doses environ cinq fois plus fortes, ceux de soude sont moins actifs.

Les acides minéraux produisent aussi la coagulation. Pour bien mettre en évidence cette propriété, il faut prendre quelques précautions. Si l'on se bornait à mettre un limon en suspension dans l'eau distillée et à constater qu'on le coagule par l'addition d'un acide, la coagulation pourrait être attribuée à la formation de sels calcaires solubles par suite de l'attaque du carbonate de chaux. On devra donc commencer par éliminer complètement le calcaire en traitant par un acide la terre en expérience, puis la lavant à l'eau distillée. Après quoi, on mettra en suspension son limon. On verra alors que ce limon est précipité quand on ajoute un acide même en très faible quantité.

Toutes les argiles naturelles fournissent des résultats semblables à ceux des limons des terres végétales.

Quand un limon (ou une argile) a été précipité par l'un des agents qu'on vient de citer, on peut laver la matière sur un filtre à l'eau distillée. Le liquide passe d'abord limpide. Mais bientôt l'agent coagulateur est éliminé par le lavage, la matière d'abord coagulée entre de nouveau en diffusion dans l'eau; elle passe en petite quantité à travers les pores du papier et vient troubler la liqueur filtrée; puis elle engorge ces pores et la filtration s'arrête. Vient-on alors à remettre en suspension la matière dans un vase contenant de l'eau distillée et à la précipiter une seconde fois, on peut encore la laver sur un filtre à l'eau pure pendant quelque temps; après quoi le même phénomène que précédemment se produit. L'expérience peut se répéter indéfiniment sans que la matière perde la faculté de se diffuser et de se coaguler tour à tour. On est donc ici en présence d'une propriété purement physique des limons et des argiles.

Ces simples faits m'ont permis d'expliquer quelques phénomènes naturels fort importants.

Permanence de l'ameublissement produit par les labours.

Les labours ont pour effet de diviser le sol en particules laissant entre elles des interstices par lesquels l'air, l'eau et les racines circulent facilement. Les éléments du sable qui entre dans la terre n'ont aucune cohésion par eux-mêmes; ils sont agrégés en particules par des substances jouant le rôle de ciment, notamment par l'argile. Ce sont les sels calcaires qui maintiennent cette argile en état de coagulation; sans eux elle se diffuserait dans l'eau du sol, et la division en particules ne subsisterait pas. L'expérience en donne la preuve. On remplit deux allonges semblables d'une même terre et l'on arrose lentement l'une avec de l'eau ordinaire, l'autre avec de l'eau distillée. Grâce aux sels calcaires qu'elle renferme, l'eau ordinaire laisse l'argile coagulée et par suite les particules de terre bien agrégées; elle sort limpide de l'allonge. Dans l'eau distillée, au contraire, les particules s'écroulent et forment une pâte imperméable; le passage de l'eau est bientôt intercepté. Ainsi les dissolutions calcaires du sol donnent une certaine permanence aux effets du labour. Cette permanence n'est évidemment pas indéfinie, puisqu'il faut chaque année soumettre plusieurs fois la terre à de nouvelles façons en vue de l'ameublir. Toutes les terres ne se prêtent pas bien à l'expérience qui précède, parce qu'il en est dans lesquelles ce n'est point l'argile seule qui sert de ciment, mais une autre substance très différente que nous apprendrons à connaître.

D'après ce qu'on vient de voir, il semblerait que la pluie, qui est de l'eau pure, dût détruire la division de la terre en particules. Mais elle tombe avec bien plus de lenteur que l'eau dans nos allonges. Avant de pénétrer profondément dans le sol, elle se charge d'une quantité de sels calcaires qui est suffisante pour maintenir la coagulation de l'argile. Elle rencontre une atmosphère riche en acide carbonique qui l'aide singulièrement à dissoudre le carbonate de chaux. C'est pourquoi elle ne démolit pas les petits agrégats de la terre. D'ailleurs les pluies sont séparées par des interruptions pendant lesquelles l'eau nouvellement tombée peut compléter sa provision de bicarbonate de chaux. Enfin l'évaporation recommence après chaque chute d'eau et rappelle vers la surface les sels entraînés dans le sol.

Lorsque la pluie tombe avec violence, le choc des gouttes d'eau désagrège la surface du sol; la plupart des terres se couvrent alors d'une couche de pâte fort peu perméable, qui préserve les couches sous-jacentes. C'est ainsi que la terre végétale trouve sans cesse dans les sels qu'elle renferme des agents qui combattent les effets physiques de la pluie et prolongent la durée de son ameublissement.

Limpidité ou trouble des eaux naturelles.

La coagulation du limon et sa précipitation par les sels terreux ont pour con-

séquence la limpidité parfaite des eaux de drainage et de source. En traversant les sols, ces eaux, primitivement pures puisqu'elles proviennent toutes de la pluie, se sont chargées de sels qui empêchent la diffusion du limon. En l'absence de ces sels, les cours d'eau seraient toujours troubles. La terre végétale perdrait en même temps son argile, un de ses éléments les plus précieux.

Les mêmes faits expliquent la limpidité des eaux marines et la précipitation des limons à l'embouchure des fleuves par l'effet des sels de la mer. Cette précipitation doit contribuer à la formation des atterrissements. Certaines sources, ordinairement limpides, donnent des eaux troubles à la suite de pluies persistantes; ces eaux, trop abondantes, ne sont pas chargées dans leur passage à travers le sol d'une quantité suffisante de sels calcaires. C'est encore le cas de la plupart des fleuves au moment des crues. Ils sont alors formés principalement d'eaux superficielles qui ont coulé rapidement sur le sol en y ramassant des limons, sans avoir le temps de dissoudre assez de sels pour les coaguler.

Les cours d'eau sortant des glaciers contiennent peu de sels calcaires ou en sont complètement dépourvus; aussi les voit-on toujours troubles.

Il y a des fleuves qui sont habituellement limoneux, entre autres la Garonne et la Loire; l'analyse montre que leurs eaux sont trop pauvres en sels terreux. D'après M. H. Sainte-Claire Deville, les teneurs en chaux et magnésie de nos principaux fleuves sont, en moyenne, les suivantes:

	SEINE.	RHONE.	GARONNE.	LOIRE.
	mg	mg	mg	mg
Chaux (par litre)..........	104,0	63,4	36,1	27,0
Magnésie (par litre).......	1,3	4,5	1,6	2,9

Ces chiffres, rapprochés des doses indiquées plus haut comme nécessaires pour produire la coagulation, montrent que l'eau de Seine abandonnée au repos doit déposer ses limons en quelques jours, celle du Rhône en un temps sensiblement plus long; celles de la Garonne et de la Loire ne se clarifient pas.

Choix des eaux potables.

Les ingénieurs chargés de pourvoir les villes d'eaux potables doivent rechercher des eaux contenant au moins de 70 à 80 milligrammes de chaux par litre, s'ils veulent qu'elles puissent se clarifier spontanément dans des bassins de dépôt. Si la teneur en chaux descend au-dessous de 60 milligrammes, la clarification ne se fait pas.

Quand les eaux de la Durance eurent été amenées à grands frais à Marseille par l'éminent ingénieur Montricher, on s'aperçut qu'elles étaient troubles

malgré un séjour prolongé dans des bassins. C'est qu'au moment de ses crues, la rivière est surtout formée d'eaux superficielles qui ne contiennent pas assez de sels pour précipiter les limons. Pour remédier à cet inconvénient, on a créé un immense lac artificiel, où les eaux se reposent pendant un temps considérable et où se produit du bicarbonate calcaire par le contact de l'acide carbonique de l'air avec le carbonate de chaux contenu dans les limons; une grande amélioration a été réalisée par ce moyen.

Au point de vue qui nous occupe, les eaux de la Dhuis et de la Vanne qui arrivent à Paris sont excellentes. Celle du canal de l'Ourcq est bien assez riche en calcaire pour être limpide; mais elle circule à découvert et sert aux transports, ce qui explique pourquoi elle est chargée d'impuretés. Il y a toujours, d'ailleurs, de graves inconvénients à alimenter une ville avec de l'eau d'un canal ouvert à la navigation. Les fontaines d'un quartier de Paris débitèrent un jour de l'eau rosée. Renseignements pris, on sut qu'un bateau chargé de teinture d'orseille avait sombré dans le canal de l'Ourcq. Mais supposons que le chargement eût consisté en acide arsénieux; on ne saurait mesurer les conséquences qu'aurait eues l'accident.

Distribution des eaux potables dans des canalisations en plomb.

Un certain nombre de substances minérales sont, comme les limons, diffusibles dans l'eau pure et coagulables par de très petites quantités de sels ou d'acides. Tous les chimistes ont observé que quelques précipités, le chlorure d'argent par exemple, traversent les filtres quand ils sont en présence d'eau distillée et qu'ils ont été bien débarrassés de toute substance soluble, tandis que le papier les arrête quand le réactif précipitant est en excès ou que des sels étrangers ou des acides sont en dissolution.

Qu'on place deux lames de plomb identiques, bien décapées, l'une dans de l'eau distillée, l'autre dans de l'eau commune. On verra bientôt l'eau distillée se troubler par la formation d'un nuage blanc, tandis que l'eau ordinaire demeurera limpide. L'oxygène et l'acide carbonique dissous dans l'eau attaquent les deux lames et donnent du carbonate de plomb. Seulement dans l'eau distillée ce sel se diffuse; dans l'eau ordinaire il est coagulé et précipité sur le métal, où il produit un dépôt qui arrête l'attaque après un certain temps. On voit par là que les canalisations en plomb peuvent servir à la distribution des eaux potables plus ou moins calcaires, tandis qu'elles présentent des dangers dans le cas d'eaux trop pures.

Nous venons de donner l'explication d'un fait qui est connu depuis longtemps. M. Dumas, dans ses cours publics, avait coutume de faire l'expérience suivante qui est frappante : il disposait une série de vases au fond desquels il mettait de la grenaille de plomb. Dans chaque vase, il versait un échantillon d'une des diverses eaux qui alimentent Paris, dans le dernier de l'eau distillée. Il décantait aussitôt le contenu de tous les vases en commençant par le dernier rempli, et essayait les liquides par le sulfhydrate d'ammoniaque. Seule l'eau distillée donnait un précipité noir de sulfure de plomb.

Les canalisations en plomb n'offrent qu'un danger, celui qu'entraînent les coups de bélier. Quand on ferme brusquement un robinet adapté à une conduite, on arrête instantanément toute une colonne d'eau en mouvement; il en résulte un choc qui peut détacher des croûtes de carbonate de plomb adhérentes aux parois intérieures des tuyaux, et ces croûtes sont ensuite entraînées avec l'eau. On évite cet inconvénient en employant des robinets particuliers, à vis ou à pression, qui n'interrompent le courant d'eau que progressivement.

Constitution des argiles.

Supposons qu'une argile ou une terre quelconque ait été traitée par un acide étendu jusqu'à décomposition complète des carbonates terreux, puis lavée à l'eau distillée. Qu'on la mette ensuite en suspension dans de l'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque (cet alcali a la propriété de favoriser la diffusion de l'argile), et qu'on l'abandonne au repos. Les matières sableuses se déposent, les plus grossières d'abord, les plus ténues ensuite. Si après quelques jours on décante le liquide surnageant et qu'on le laisse reposer, il donne encore un dépôt de sable très fin. En répétant de telles décantations, on obtient des dépôts successifs d'éléments de plus en plus petits. Après plusieurs semaines ou plusieurs mois, le microscope ne permet plus de découvrir dans le liquide aucun élément figuré ; la précipitation du sable est alors complète ; néanmoins ce liquide demeure trouble et opalin. Si l'on sépare par décantation le résidu sableux et qu'on le dessèche, il ne contracte qu'une très faible cohésion, bien inférieure à celle de l'argile traitée.

Quant au liquide, il retient une substance qu'on peut précipiter sous forme de flocons par l'addition d'une très petite quantité d'un sel terreux ou d'un acide. Lavée sur un filtre et desséchée, cette substance est dure et d'apparence cornée. L'analyse apprend qu'elle se compose de silicate d'alumine hydraté.

On sait que Graham a distingué toute une classe de corps, qui sont incristallisables et qui par leurs propriétés physiques se rapprochent beaucoup des colles vulgaires. Il a donné à ces corps le nom de colloïdes. La substance cornée que nous venons de séparer est un corps colloïdal au premier chef; je l'ai appelée argile colloïdale. C'est véritablement le ciment des argiles.

J'ai été ainsi conduit à considérer les argiles commme formées de deux parties très différentes : le sable dénué de cohésion, et l'argile colloïdale qui agrège ce sable. Elles sont d'autant plus plastiques, d'autant plus grasses, qu'elles contiennent plus d'argile colloïdale ; mais la proportion de cette substance est toujours très faible ; elle dépasse rarement 1,5 pour 100. Une argile qui en renferme 0,5 est maigre. Si l'on met en suspension dans l'eau, le sable et l'argile colloïdale provenant d'une argile donnée, puis que par l'addition d'un sel calcaire on détermine la précipitation de toute la matière, on obtient un dépôt qui reproduit identiquement l'argile primitive. Ainsi l'on peut faire l'analyse et la synthèse des argiles. Qu'elles proviennent de la terre végétale ou de dépôts géologiques, elles présentent toujours une constitution semblable ;

elles sont formées d'un sable très fin, d'une nature quelconque, cimentée par un colloïde minéral en très faible proportion.

On ne doit pas s'étonner qu'une très petite quantité de ciment soit capable de communiquer à l'argile toute sa cohésion. Les colloïdes sont éminemment propres à produire cet effet. Si l'on délaye du grès fin dans une colle quelconque très étendue, il donne une pâte liante avec laquelle on peut façonner des objets qui durcissent en séchant lors même qu'ils ne renferment, une fois secs, que 1 pour 100 de colle. On obtient ainsi une véritable argile artificielle qui devient plastique quand on la mouille et dure quand on la dessèche.

Supposons qu'on traite une argile, comme nous venons de le voir, par des décantations successives, dans le but de séparer le sable de son ciment. Interrompons la suite des opérations avant la précipitation complète du sable et ajoutons un peu d'acide dans la dernière liqueur décantée. Nous déterminerons la précipitation d'une matière comprenant toute l'argile colloïdale et seulement une partie du sable de l'argile donnée ; cette matière, séparée par décantation, sera elle-même une véritable argile, plus plastique que la première. Et ainsi, en s'arrêtant après un nombre convenable de décantations, on pourra se procurer une argile de tel degré qu'on voudra de plasticité, supérieur à celui de l'argile primitive.

Considérons le liquide obtenu après l'une des décantations dont il s'agit. Il tient en suspension, avec l'argile colloïdale, du sable fin. Si l'on abandonnait le liquide au repos, ce sable ne serait tout entier déposé qu'après des semaines ou des mois suivant les cas. Mais qu'on vienne à ajouter un sel terreux ou un acide, le liquide sera complètement clarifié en quelques heures. Or ce n'est pas la substance ajoutée qui agit directement sur le sable et le précipite ; car, si l'on met en suspension dans l'eau distillée du sable très fin, provenant d'un des dépôts de nos expériences et exempt de matière colloïdale, l'addition d'un sel terreux ou d'un acide ne produit aucun effet. Au contraire, de l'argile colloïdale, absolument dépourvue de sable et diffusée dans l'eau pure, est, dans ces conditions, coagulée et précipitée. C'est donc parce qu'il est entraîné par l'argile colloïdale, que le sable se précipite rapidement lorsqu'il accompagne cette substance. En se coagulant, celle-ci se prend en flocons volumineux, qui constituent comme un réseau serré, englobent en se formant tous les éléments solides et les emportent dans leur chute. C'est par une action semblable que le sulfate d'alumine clarifie les eaux troubles ; en présence des sels calcaires de ces eaux, il abandonne l'alumine floconneuse, qui se précipite et entraîne avec elle toutes les impuretés. La pratique de cette opération est ancienne. Mais la manière la plus frappante de faire une expérience de ce genre consiste à mettre en suspension dans l'eau du sable très fin, auquel on ajoute un peu de pectate de potasse ; le liquide resterait trouble très longtemps. Qu'on y verse une trace d'un sel calcaire ; le pectate de chaux qui prend naissance se précipite et clarifie le liquide dans l'espace de quelques secondes.

Les expériences dans lesquelles on abandonne au repos une argile mise en suspension dans l'eau donnent lieu à une observation curieuse. Les éléments grossiers du sable restent sur le fond du vase au point où ils sont tombés, alors même que le fond présente une sensible inclinaison. On voit au contraire les

éléments très fins rouler sur les pentes de ce fond et se réunir dans les parties les plus basses. Ce fait doit sans doute s'expliquer de la manière suivante : les corps mouillés retiennent par capillarité sur leur surface une couche d'eau très mince, dont l'épaisseur ne doit pas dépendre de leurs dimensions; s'ils sont très petits, cette couche forme une enveloppe adhérente, aux contours arrondis, qui leur permet de rouler sur une pente faible comme des corps ronds.

On peut tirer parti de cette observation pour faire une analyse plus complète de l'argile. Remarquons d'abord que les décantations pratiquées dans mes premières expériences pour recueillir séparément les dépôts successifs de sable, ont pour inconvénient inévitable de troubler l'ordre naturel dans lequel ces dépôts se seraient formés, si l'on n'avait pas agité le liquide. J'ai donc renoncé aux décantations. Ayant par des lavages préalables débarrassé l'argile des sels calcaires et autres agents coagulateurs, je l'ai mise en suspension dans de l'eau distillée et je l'ai abandonnée au repos pendant deux jours, en vue d'éliminer les sables grossiers. J'ai ensuite décanté et fait passer le liquide dans une cloche renversée, dont la queue est reliée par un caoutchouc à un petit tube

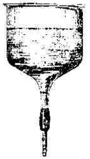


FIG. 18.

de verre bouché. Grâce à la facilité avec laquelle il roule sur le fond de la cloche, le sable fin se réunit progressivement dans le tube, et si l'on change ce tube à diverses reprises en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute agitation du liquide, on arrive à recueillir séparément les dépôts successifs.

Lorsque l'analyse démontre que tous les dépôts fournis par une argile ont une même composition, le sable est évidemment homogène ; c'est le cas de la plupart des kaolins ; on retrouve pour leur sable la formule assignée par les minéralogistes aux argiles kaoliniques :

$$Al^2O^3,2SiO^2,2HO.$$

Lorsqu'au contraire la composition des dépôts successifs est variable, les sables sont des mélanges de plusieurs espèces minérales. C'est le cas des argiles en général et particulièrement de celles que renferme la terre végétale.

Dans ces expériences, on observe au bout de quelques jours l'apparition de couches horizontales nettement indiquées par des différences de nuance. D'abord serrées près de la surface du liquide, ces couches descendent lentement en s'é-

cartant et s'engloutissent tour à tour dans le petit tube. Après leur disparition le liquide ne contient plus que de l'argile colloïdale; il demeure opalin et garde infiniment cet aspect; j'en conserve depuis huit ans qui ne s'est point éclairci. Ainsi les sables se stratifient en descendant. Les kaolins dont les sables sont chimiquement homogènes, ne présentent qu'une couche unique; les argiles rurales, qui sont très complexes, en présentent un grand nombre. Il est présumable que le nombre des couches doit être égal à celui des espèces minérales dont le mélange constitue le sable fin. La première couche qui se dépose est un mélange de toutes ces espèces; la dernière seule renferme une espèce unique.

Enfin, lorsqu'on agite dans l'eau pure une argile préalablement débarrassée de tout agent coagulateur, on y détermine très souvent le chatoiement qu'on observe dans les liquides chargés de fines paillettes, cristallines ou amorphes. L'apparence brillante que prennent alors certaines parties du liquide tient à la présence de petits corps solides, à surface plane, qui s'orientent parallèlement et réfléchissent la lumière. Quand le phénomène se produit avec les argiles, on peut affirmer qu'elles contiennent des sables pailletés. La coagulation fait disparaître le chatoiement, parce que les paillettes, engagées dans les flocons de l'argile colloïdale, perdent la liberté de s'orienter dans le sens des filets liquides produits par l'agitation.

Le même phénomène s'observe lorsqu'on agite dans l'eau le sable fin isolé d'une argile; mais l'argile colloïdale seule ne le produit pas.

2° MATIÈRE ORGANIQUE

La matière organique contenue dans les sols, dite *terreau* ou *humus*, est formée par les détritus des végétaux. Ces détritus se présentent à tous les degrés de décomposition, depuis l'état de feuille, bois ou racine, jusqu'à celui de substance complètement consommée. On ne connaît pas la série des produits qui prennent naissance au cours de la décomposition. On sait seulement que la matière végétale perd peu à peu du carbone à l'état d'acide carbonique et une plus grande proportion d'oxygène et d'hydrogène, de sorte qu'en réalité son taux de carbone s'élève; on sait aussi qu'il se produit des nitrates et des corps bruns, légèrement acides, désignés sous le nom d'*acide humique*, auxquels la matière doit sa coloration de plus en plus foncée. En résumé, la composition de l'humus est complexe et incessamment variable, et ne peut être nettement définie.

Les principaux agents destructeurs des débris végétaux sont certainement l'oxygène et l'humidité; mais le plus souvent ils ne jouent leur rôle que par l'intermédiaire de petits êtres organisés. Ces êtres, qu'on doit considérer comme le contrepoids nécessaire des êtres plus grands qui organisent la matière minérale, exercent ici leur fonction naturelle en travaillant à la désorganisation de la substance végétale et à la restitution des principes empruntés par les plantes à l'air et au sol.

Au sein de eau, l'oxygène faisant défaut, la décomposition ne se fait plus

qu'avec une extrême lenteur; elle donne alors comme résidu ce qu'on appelle la *tourbe*. Les sels sont éliminés presque complètement de cette matière: les phosphates eux-mêmes y disparaissent à peu près par l'action prolongée de l'eau. L'agriculture peut tirer bon parti des tourbes. Enfouies dans le sol, elles y deviennent une source d'acide carbonique et, si l'on ajoute de la chaux, de nitrates.

En l'absence de bases, l'humus offre une réaction acide. On le trouve à cet état dans la terre de bruyère et dans certaines terres de forêt qui ne contiennent pas de calcaire. Malgré leur richesse en matière organique, ces terres sont impropres à la nitrification; les chaulages et marnages corrigent ce défaut.

Le rôle de la matière organique dans les sols est des plus importants. Au point de vue chimique, sa présence est une condition nécessaire de la formation des nitrates, aliment essentiel des végétaux; elle fournit, en outre, l'acide carbonique à la faveur duquel se dissout le calcaire; nous reviendrons sur ces sujets. Au point de vue physique, elle exerce une influence très marquée sur la terre végétale, soit par elle-même en cimentant les éléments sableux, soit indirectement en modifiant les propriétés de l'argile; dans ces deux cas, elle peut concourir puissamment à l'ameublissement du sol, ainsi qu'on va voir.

Influence du terreau sur l'ameublissement du sol.

La terre ameublie, c'est-à-dire divisée en particules laissant entre elles des interstices pour la circulation de l'air et de l'eau, ne pourrait conserver cet état si les débris minéraux qu'elle renferme n'étaient agglomérés par des substances remplissant les fonctions de ciment. L'argile est, nous l'avons vu, un ciment pour la terre végétale; elle y demeure coagulée par les sels solubles, surtout par les sels calcaires, et la présence de ces agents est une condition du maintien de l'ameublissement. L'argile est-elle seule chargée de cimenter les particules du sol? N'y a-t-il pas quelque autre matière qui partage ce rôle avec elle?

Pour cimenter convenablement les éléments sableux, l'argile doit atteindre une proportion minima, au-dessous de laquelle son action n'est plus efficace. Il ne suffit pas, remarquons-le bien, que le mélange soit cohérent à l'état sec: il faut qu'il garde encore une certaine cohésion à l'état humide, et même quand il est noyé, ainsi qu'il arrive aux particules de terre végétale. C'est une condition qui doit élever la dose d'argile nécessaire et suffisante.

Cette dose peut être déterminée par des expériences très simples. On débarrasse complètement une terre de son argile et de ses débris organiques en la soumettant d'abord à la lévigation, puis à l'action de la chaleur rouge. On mêle intimement le résidu sableux ainsi obtenu avec des proportions variables d'argile grasse, et l'on traite les divers mélanges, émiettés et placés chacun dans une allonge, par un arrosage très lent avec de l'eau contenant 2 ou 3 dix-millièmes de sels calcaires. Il ne faudrait pas employer l'eau pure, parce qu'on veut reproduire les conditions naturelles où se trouve la terre végétale. La proportion nécessaire et suffisante d'argile est atteinte quand les particules de terre ne se délayent pas et gardent leur forme primitive.

C'est ainsi que j'ai trouvé qu'il faut au moins 11 d'argile de Vanves dans 100 de mélange sec, pour obtenir une résistance convenable à l'eau calcaire. Il en faut un peu plus quand on remplace le sable par de la craie. La propriété d'agir comme ciment est très variable, sans aucun doute, chez les diverses argiles; elle doit être en relation avec leur plasticité. L'argile de Vanves étant éminemment plastique, il est à croire que, pour beaucoup d'autres, la proportion limite s'élève au-dessus de 11 pour 100.

Ces faits acquis, qu'on prenne des terres de forêt et qu'on y cherche l'argile; on n'y trouvera souvent que des traces de cette substance. Et cependant ces terres présentent quelque cohésion. Il faut donc qu'elles renferment un autre ciment que l'argile. Si l'on émiette l'une d'elles dans une allonge et qu'on l'arrose avec de l'eau, elle conserve son état; mais, si l'on remplace l'eau par l'ammoniaque étendue, toutes les particules s'éboulent et la liqueur qui a traversé la terre est fortement brunie. On est donc porté à penser que la matière brune dissoute par l'ammoniaque est le ciment cherché. Versons un sel calcaire dans la dissolution recueillie; nous obtiendrons un précipité, qui présente toutes les propriétés d'un colloïde. C'est de l'humate de chaux.

L'acide humique est un acide organique très faible, de couleur brune, de composition mal définie, qui prend naissance dans la décomposition spontanée des matières végétales; on l'appelle souvent matière noire. Le terreau et le fumier en contiennent de grandes quantités. Voici un moyen simple de le préparer. On traite du terreau de jardinier, qui est très riche en humus (on désigne sous ce nom la matière organique des sols), par l'acide chlorhydrique étendu, pour éliminer la chaux, le fer, l'alumine, qui sont combinés à l'acide humique et forment avec lui des composés insolubles. On lave la matière à l'eau distillée sur une toile recouverte d'un papier à filtre. Puis on l'introduit dans un flacon, on l'agite avec une dissolution très étendue de potasse, de soude ou d'ammoniaque, et on laisse reposer. La liqueur limpide, fortement colorée en brun, est décantée et neutralisée par l'acide chlorhydrique; on cesse de verser cet acide dès qu'apparaît un léger précipité brun, qui est de l'acide humique. Si l'on additionne la dissolution d'humate alcalin ainsi obtenue de sels de chaux, de fer ou d'alumine, on produit les humates correspondants à l'état de précipités floconneux, qu'on filtre et qu'on lave.

L'acide humique peut s'extraire de la terre végétale comme du terreau. Seulement, avant de décanter l'humate alcalin qu'on a formé, il faut coaguler l'argile, qui est, dans ce cas, diffusée dans la liqueur. Il suffit pour cela d'y verser, non un sel calcaire qui précipiterait avec l'argile l'acide humique lui-même, mais du chlorure de potassium à la dose de 0,5 pour 100. Après vingt-quatre ou quarante-huit heures de repos, on décante et l'on poursuit la préparation comme précédemment. On peut extraire l'acide humique de certaines terres de forêt où il existe à l'état libre, sans être obligé de les traiter préalablement par l'acide chlorhydrique; on les lave immédiatement avec de l'eau ammoniacale.

Lorsque l'humate de chaux est abandonné à la dessiccation spontanée, il durcit, se fendille et présente les cassures conchoïdales propres aux colloïdes. Mais, si l'on suspend l'évaporation au moment convenable, on obtient une pâte avec laquelle il est aisé de constater les propriétés de la substance. Qu'on prenne

de cette pâte et qu'on la mêle intimement avec du sable ou du calcaire. Il sera facile de calculer approximativement la quantité d'acide humique employée, en déterminant l'humidité de la pâte, puis incinérant la matière sèche. Dans ces conditions, 1 pour 100 d'acide humique suffit pour donner au mélange une cohésion remarquable. On peut façonner avec ce mélange de petits objets qui, une fois secs, sont assez durs pour ne pas se briser quand on les laisse tomber à terre. Si l'on concasse ces objets, qu'on les émiette et qu'on arrose les morceaux dans une allonge, ceux-ci subissent sans se délayer des lavages à l'eau calcaire et même à l'eau distillée. Au point de vue de la cohésion, la faible proportion d'acide humique employé est au moins équivalente à 11 pour 100 d'argile de Vanves. Ainsi se trouve expliqué ce vieil adage des cultivateurs : « Le terreau donne du corps aux terres trop légères. » On comprend le fait : par l'introduction répétée du colloïde organique, les éléments sableux qui composent essentiellement une terre légère, se revêtent à la longue d'un enduit capable de les cimenter en quelque manière.

Mais il y a plus. Si l'acide humique, ciment organique de la terre végétale, vient suppléer parfois à l'insuffisance de l'argile, ciment minéral, il peut encore, dans d'autres cas, en tempérer les propriétés. Mêlés ensemble, ces deux ciments n'ajoutent point leurs effets. Bien au contraire, j'ai vérifié directement que les humates, lorsqu'ils sont en proportion suffisante, affaiblissent la cohésion de l'argile. Ce qui s'accorde avec cet autre dicton, non moins vrai que le premier : « Le terreau ameublit les terres trop fortes. » Voici des expériences que j'ai faites sur ce sujet (*Annales de chimie et de physique*, t. II, 1874) :

J'ai pétri avec de l'eau de l'argile pure ou additionnée d'humate dans des proportions convenables pour obtenir des mélanges contenant 2, 4, 6 pour 100 de matière organique. Les quatre pâtes ont beaucoup durci en séchant ; sous le rapport de la dureté, elles m'ont paru assez semblables ; mais des différences très sensibles se sont manifestées quand je les ai mises en contact avec l'eau. L'argile pure et sèche se résout dans l'eau en un mélange de poudre et de petits fragments ; le tout se ressoude quand on laisse sécher sans remuer. Les argiles qui contiennent des humates se résolvent aussi dans l'eau ; mais en séchant elles reprennent d'autant moins de cohésion, que la proportion d'humate est plus élevée. On peut varier les expériences de nature à mettre ces faits en évidence. Par exemple, on réduit en poudre les diverses argiles, on les étale en couches minces de même épaisseur, on imbibe d'eau et on laisse sécher ; on constate que les petites masses formées par les argiles à 6 et à 4 pour 100 d'humate s'écrasent aisément sous la pression des doigts, que l'argile à 2 pour 100 est plus résistante, que l'argile pure l'est encore plus. Au lieu de sécher les argiles, on peut les découper encore humides en lames minces, que l'on hache en petits fragments ; on répète sur ceux-ci l'expérience précédente faite avec la poudre sèche : les résultats sont les mêmes. L'introduction d s humates dans l'argile modifie donc considérablement les propriétés de cette dernière. L'analyse m'a montré que la proportion de l'acide humique dans les argiles rurales est ordinairement s iffisante pour opérer, dans une mesure variable, cette sorte de modification.

A voir les effets des humates, on dirait que ces colloïdes emprisonnent l'ar-

gile comme en un réseau, et lui enlèvent la propriété de se distendre sous l'action de l'eau et de se souder sur elle-même en séchant. Je suis très porté à penser que l'argile et les humates contractent une de ces combinaisons non définies que M. Chevreul a signalées depuis bien des années en les attribuant à l'affinité capillaire; Graham a montré plus récemment que les colloïdes ont une certaine tendance à en former de semblables. En effet, quand on extrait l'humate d'une terre végétale par le procédé que j'ai décrit, on constate que l'argile en entraîne, en se coagulant, une quantité très notable, qu'on peut retrouver en partie en remettant l'argile en suspension dans de l'eau ammoniacale et en la coagulant une seconde fois. D'un autre côté, quand on essaye de coaguler l'argile suspendue dans une dissolution alcaline d'humate, on observe qu'il faut employer des doses du sel coagulateur d'autant plus élevées que l'humate est en quantité plus grande; par exemple, l'argile pure se coagulant dans une dissolution renfermant de 1 à 3 millièmes de chlorure de potassium, il faut 10, 15, 20 millièmes du même sel pour la coaguler quand les liqueurs contiennent de 100 à 200 milligrammes d'acide humique par litre. Ainsi l'argile entraîne l'humate, et l'humate dissous retient l'argile; ce qui semble dénoter entre les deux substances une tendance à la combinaison.

Quand les humates ont durci par la dessiccation, ils ne peuvent plus, comme l'argile, redevenir plastiques en présence de l'eau. Mais mêlés avec l'argile, ils conservent cette propriété précieuse. D'où il résulte que le concours des deux ciments a la meilleure influence sur la terre végétale. Les humates seuls ne suffiraient pas à lui assurer la division en particules. Une terre contenant des humates et privée d'argile pourrait bien conserver après labour l'état particulaire, si propice à la circulation de l'air et des racines; mais, lorsque le piétinement des cultivateurs et des animaux l'aurait réduite en poussière, elle ne s'agglutinerait plus de nouveau sous l'action de l'eau; cette agglutination se reproduit quand les humates sont accompagnés d'argile.

Pour contrôler les diverses observations qui viennent d'être présentées sur le rôle de la matière noire dans les sols, j'ai composé des terres artificielles, en mêlant, dans des proportions diverses, du sable, du calcaire, de l'argile grasse et de l'humate de chaux ou d'alumine. Ces terres, qu'un praticien aurait certainement confondues avec des terres naturelles, ont présenté sous le rapport de l'agrégation des éléments minéraux, tous les caractères qui pouvaient être déduits à priori des proportions d'argile et d'humate.

Le rôle de la matière humique est, on le voit, considérable et précieux. Il importe de ne pas la faire disparaître dans les sols où elle existe. Il est vrai qu'elle s'y renouvelle incessamment par la décomposition des débris végétaux que laissent après elles les récoltes. Mais d'autre part elle est elle-même détruite par l'effet des combustions lentes et de la nitrification; et la destruction peut l'emporter sur la production. On voit par là le danger que présente l'emploi exclusif des engrais purement chimiques. S'ils ne sont pas accompagnés d'engrais organiques, ils peuvent modifier l'état physique du sol au point de lui enlever des qualités de première importance et de diminuer beaucoup sa fertilité.

3° CALCAIRE

On trouve dans les sols des débris calcaires en plus ou moins grande quantité. Ces débris proviennent de la destruction de roches calcaires. Tantôt ils sont d'une extrême finesse, tels sont ceux qui entrent dans la constitution de certaines argiles, les argiles marneuses; tantôt ils ont des dimensions plus grandes et jouent le rôle physique que nous reconnaîtrons au sable. Ils ne consistent jamais en carbonate de chaux pur; ils renferment toutes les impuretés des rochers originaires, oxyde de fer, argile, etc.

Sous l'influence de l'eau et de l'acide carbonique aérien, le carbonate de chaux du calcaire se dissout suivant une loi que nous étudierons plus tard. En passant ainsi en dissolution à l'état de bicarbonate, il devient capable de coaguler l'argile et intervient, nous l'avons vu, dans le maintien de l'ameublissement de la terre végétale; de plus, il circule facilement dans le sol et y répand la chaux nécessaire à l'alimentation des plantes. Dans certaines conditions, la totalité du carbonate de chaux est dissoute à la longue et emportée avec les eaux souterraines. Du calcaire primitif il ne reste plus alors dans le sol que les impuretés. Cet entraînement du carbonate de chaux par les eaux rend compte de la nécessité où l'on se trouve de renouveler les chaulages et marnages.

4° SABLE

Suivant l'habitude des agriculteurs, nous réserverons le nom de sable aux éléments les plus grossiers de la terre végétale, à ceux qui se précipitent rapidement quand on délaye de la terre dans une grande quantité d'eau. Mais en réalité les éléments du sol, en dehors de l'argile colloïdale et de la matière organique, sont tous sableux; ils sont tous des parcelles de roches; l'argile elle-même est formée presque entièrement de sable.

Le sable joue dans la terre végétale un rôle physique fort important. Il divise les éléments fins et rend ainsi le sol perméable et meuble. Il est, comme les parties les plus ténues, revêtu de matière organique; par là il sert à répandre en tout point cette matière qui est un des principaux éléments de fertilité. Pour constater la présence de la matière organique sur le sable, il suffit de prendre de la terre, d'en séparer les parties fines par lévigation et de chauffer le résidu des lavages; celui-ci prend une coloration brune prononcée.

Très souvent, le sable consiste, pour la majeure partie, en quartz. Il n'exerce alors dans le sol que l'influence purement physique qu'on vient de lui reconnaître. Parfois il contient une forte proportion soit de calcaire, soit de feldspath, soit d'autres minéraux décomposables. Dans ce cas, il n'est pas seulement utile comme matière divisante; il donne encore lieu à des réactions chimiques qui peuvent avoir les meilleures conséquences. A l'égard du calcaire, nous avons déjà dit qu'il était un agent chimique nécessaire de la nitrification; quant au feldspath et aux autres sables contenant de la potasse et susceptibles de se décom-

poser sous l'influence des agents atmosphériques, ils constituent une source d'alcali très précieuse pour la végétation.

II. — ANALYSE PHYSIQUE DE LA TERRE VÉGÉTALE

Nous venons d'étudier séparément les principaux éléments qui constituent une terre végétale. Désormais nous considérerons ces éléments réunis ensemble, et tout d'abord nous nous proposerons d'apprendre à distinguer et à doser chacun d'eux dans une terre donnée. C'est là le but de l'analyse physique que nous avons en vue.

Hors de petites quantités d'humus et d'argile colloïdale, une terre ne renferme que des éléments sableux de diverses sortes; si l'on veut la caractériser en quelque mesure, il y a intérêt à établir, autant que possible, des distinctions entre ces sables. L'analyse physique les sépare par ordre de grosseur. Comme elle est fondée sur l'emploi de la lévigation, on l'appelle aussi analyse mécanique.

Il ne faut pas attendre de ses opérations des résultats d'une parfaite netteté; il ne faut pas espérer qu'elles permettront d'isoler des éléments absolument distincts et de reconnaître, par exemple, ceux qui proviennent de l'argile et ceux qui lui sont étrangers. Les dimensions des sables contenus dans une terre forment une échelle continue. Pour les classer en un certain nombre de catégories, il est nécessaire d'adopter des procédés reposant sur des conventions par lesquelles ces catégories soient définies. Mais le choix des conventions n'est pas indifférent : il doit être tel que les lots d'éléments isolés soient à peu près distincts les uns des autres et surtout qu'ils demeurent, dans tous les cas, comparables à eux-mêmes.

Un procédé d'analyse satisfaisant à ces conditions et permettant, en outre, de doser l'argile, le calcaire et l'humus, donnera des renseignement très instructifs sur la constitution et les propriétés des sols. Chaque sorte d'éléments qu'il séparera a, en effet, une utilité particulière. On a déjà parlé du rôle de l'argile, du calcaire et de l'humus, et l'on comprend l'intérêt qui s'attache à leur dosage. Quant aux sables de diverses dimensions, ils ont aussi des fonctions différentes. Les plus gros servent surtout à diviser la terre, à la rendre meuble et perméable; les plus petits remplissent les interstices, donnent du corps et retiennent l'eau.

Dans l'examen physique du sol, on ne devra pas négliger de s'aider du secours de la loupe ou du microscope; secondé par ces instruments, un œil exercé distinguera un certain nombre d'espèces minérales qu'il est intéressant de connaître. Les cristaux de quartz et de mica, une partie notable de calcaire restée en gros grains, s'apercevront sans difficulté; les débris de tests de mollusques se montreront souvent avec leur apparence nacrée. On aura, en général, avantage à procéder à ce genre d'examen après un lavage des éléments terreux ayant pour effet de les débarrasser des poussières qui les enveloppent. On pourra aussi s'aider de l'action des acides étendus.

Dans toute sorte d'analyses, l'échantillonnage a une importance capitale

Quelque perfection qu'on apporte dans l'exécution de l'analyse même, le travail qu'on a produit ne mène à rien si l'échantillon traité ne représente pas fidèlement la matière d'où il provient. L'échantillonnage d'une terre réclame un soin tout particulier. Rien n'est, en effet, variable comme la constitution du sol, même dans un espace restreint. Je n'en citerai qu'un exemple. Au bord de la Seine, près de Boulogne, on trouve des champs où, sur une distance de moins de 100 mètres, la terre passe du limon pur au sable pur. Un échantillon de terre prélevé près du fleuve ne représenterait pas plus exactement la composition du terrain qu'un autre pris à 100 mètres plus loin du rivage. Il y a plus : le mélange des deux échantillons pourrait fournir une terre moyenne excellente, qui ne ressemblerait en rien au terrain lui-même. On aurait beau multiplier les prises partielles et les mêler pour constituer l'échantillon moyen, on n'arriverait à rien de bon.

Pour qu'un échantillon moyen soit fidèle, il faut que les diverses prises qui le composent proviennent d'un terrain sensiblement homogène. Comment jugera-t-on si le terrain présente ce caractère? Un des meilleurs moyens consiste à examiner les récoltes qu'il porte ; elles doivent offrir un développement uniforme. On peut aussi se rapporter à l'aspect de la terre et aux propriétés faciles à constater, telles que la plasticité évaluée à la main. Si la nature du terrain est variable d'un point à un autre, on le divise en parcelles à peu près homogènes, pour chacune desquelles on fait une analyse spéciale sur un échantillon moyen.

Il peut être intéressant de connaître la constitution d'une terre à diverses profondeurs. Définissons dès maintenant ce qu'on entend par sol, sous-sol et couche arable. Le sol est la couche superficielle d'un terrain, sensiblement homogène dans sa formation. Le sous-sol vient immédiatement au-dessous ; il diffère du sol par sa formation et son état physique. Le plus souvent il faut distinguer dans le sol lui-même deux couches : la première, celle que pénètrent la charrue et les engrais, est dite couche arable ou sol actif : la seconde, sol inactif. Le sol actif se distingue manifestement du sol inactif par sa couleur plus foncée, qu'il doit aux débris végétaux et au fumier qui y sont enfouis. Il importe de remarquer que ces dénominations de sol actif et sol inactif, adoptées par Gasparin, n'ont rien d'absolu ; bien des plantes, les légumineuses et tous les arbres notamment, enfoncent leurs racines dans le sol dit inactif et y puisent des aliments.

Lorsqu'on veut prendre un échantillon de la couche arable à un endroit donné, on commence par enlever l'herbe et les débris végétaux qui se trouvent en cet endroit. On pratique une tranchée verticale, qu'on pousse en profondeur jusqu'au-dessous de la couche arable. Sur le bord de la tranchée, on découpe avec une bêche un prisme droit, qu'on sépare horizontalement à la naissance de cette couche et qu'on jette dans une brouette. En d'autres points de la même parcelle du champ, on prélève de la même manière des prismes égaux au premier. On les mêle tous ensemble ; on prend environ 2 kilogrammes du mélange, et on les rapporte au laboratoire pour en faire l'analyse.

Pour avoir des échantillons du sous-sol, on procède de même, avec cette différence qu'on pousse la tranchée plus bas et qu'on enlève préalablement la couche de sol proprement dit à l'endroit où l'on opère.

Les terres meubles peuvent s'échantillonner en tout temps. Mais les terres fortes, riches en argile, ne se prêtent à cette opération que si elles sont dans un certain état d'humidité. Sèches, elles sont dures; mouillées, elles forment une pâte consistante. Dans les deux cas, elles ne sont pas susceptibles de se réduire en particules fines et d'être uniformément mélangées. On choisira, autant que possible, pour échantillonner ces terres, un moment où elles aur[illegible] un degré d'humidité intermédiaire et convenable.

PROCÉDÉ D'ANALYSE PHYSIQUE DÉCRIT PAR GASPARIN

On prend une poignée de terre desséchée à 30 ou 40 degrés. On en sépare les éléments pierreux au moyen d'un crible dont les trous ont 1 1/2 millimètre de diamètre; on détermine le poids de ces éléments.

On fait digérer pendant quelques heures dans un vase plein d'eau 20 grammes de la terre criblée. Quand on juge que l'eau a bien pénétré dans toutes les particules, on agite vivement et circulairement avec une tige de verre; dès qu'on a obtenu la plus grande vitesse de rotation du liquide, on le décante avec tout ce qu'il contient en suspension.

Il reste au fond du vase un résidu qu'on reprend par l'eau et qu'on traite comme précédemment. On répète les lavages jusqu'à ce que le liquide décanté soit clair. Le résidu final est séché et pesé; il constitue le lot n° 1 de la terre.

Toutes les eaux de décantation étant réunies dans un même vase, on les agite vivement et circulairement. On attend que tout mouvement ait cessé, ce qu'on reconnaît à l'immobilité d'un corps léger flottant à la surface du liquide; après quoi, on décante. On ajoute de l'eau sur les matières précipitées, on agite de nouveau, on laisse reposer, on décante, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'eau reste claire à la cessation du mouvement. Les matières déposées sont réunies, séchées, pesées; elles forment le lot n° 2.

Les liquides ayant servi aux seconds lavages sont rassemblés et abandonnés au repos jusqu'à clarification; le repos dure quelquefois vingt-quatre heures. On décante; le résidu séché constitue le lot n° 3. Remarquons que la clarification des liquides a lieu parce qu'on a fait usage d'eau ordinaire.

Ce procédé laisse à désirer en ce qui concerne la composition du lot n° 3. L'importance des deux premiers lots peut bien donner une idée de la proportion des éléments grossiers et par suite indiquer d'une manière approximative dans quelle mesure le sol est meuble et perméable. Mais le 3e lot n'instruit guère, ainsi que Gasparin l'a lui-même remarqué, sur la teneur en argile. Nous savons, en effet, que les sables ténus restent très longtemps en suspension dans l'eau; ils sont ici décantés avec les liquides de lavage et comptent dans le 3e lot, qui dès lors ne peut pas être considéré comme composé d'argile seulement. Or il résulte de tout ce qu'on a dit précédemment que cette substance exerce une influence considérable sur les propriétés de la terre végétale. C'est pourquoi, dans le procédé que j'ai institué et qu'on verra plus loin, je me suis appliqué à la séparer le mieux possible.

PROCÉDÉ DE M. MASURE

Le procédé d'analyse donné par M. Masure est plus élégant et plus commode que le précédent, mais moins instructif encore.

Au fond d'une allonge ayant la forme représentée figure 13, on verse 10 grammes de terre qu'on a délayée dans de l'eau. Un vase de Mariotte laisse

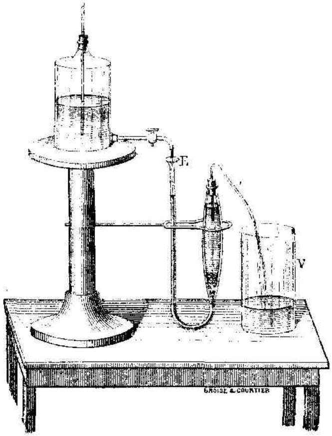


FIG. 13.

couler de l'eau, qui pénètre dans l'allonge par l'entonnoir E; quand l'allonge est remplie, le liquide sort par le tube *t* et se déverse dans un vase à précipité V. La circulation de l'eau dans l'allonge produit un courant ascendant, qui tend à soulever et à emporter avec lui les éléments fins de la terre. Après un certain temps, l'eau coule limpide par le tube *t*; tous les éléments fins se trouvent alors dans le vase V, tandis que les plus gros sont demeurés dans l'allonge. La terre est ainsi partagée en deux lots.

Pour que les analyses exécutées par ce procédé donnent des résultats comparables, il est nécessaire de déterminer les conditions dans lesquelles elles sont faites. M. Masure a posé une condition : il faut que le débit maximum du vase de Mariotte soit tel que l'allonge se remplisse en deux minutes; on ne fait usage de cette vitesse qu'à la fin du lavage. Mais cela ne suffit pas. Suivant la

hauteur de l'allonge le courant d'eau ascendant, tout en satisfaisant à la condition énoncée, aura une vitesse plus ou moins grande. Or un élément fin n'est entraîné dans le vase V qu'autant que la vitesse de sa chute en eau tranquille est inférieure à celle du courant ; il reste dans l'allonge au cas contraire. Tel élément fin qui tomberait dans une allonge donnée pourrait donc être soulevé et emporté dans une allonge plus haute, quoique dans les deux cas la condition posée par M. Masure fût satisfaite. Cette condition ne garantit donc pas la comparabilité des analyses.

On peut encore reprocher au procédé qui vient d'être décrit, de ne classer les éléments du sol qu'en deux lots ; un partage en un plus grand nombre de catégories donne certainement plus de renseignements utiles.

Enfin, après tout ce qui a été dit sur la constitution de l'argile, il est manifeste qu'on ne saurait, avec M. Masure, compter comme argile le second lot tout entier.

En Allemagne, on a imaginé des appareils à cascades successives, qui permettent de séparer les éléments d'une terre en un assez grand nombre de lots. Ces appareils sont quelque peu compliqués ; l'usage ne s'en est pas répandu en France.

NOUVEAU PROCÉDÉ D'ANALYSE PHYSIQUE DE LA TERRE VÉGÉTALE

Mes recherches sur la constitution des argiles m'ont conduit à instituer une méthode qui tend, je crois, à remplacer les précédentes, particulièrement dans les stations agronomiques. Elle repose, comme toutes les méthodes qu'on a proposées, sur un certain nombre de conventions.

Nous appellerons *cailloux* les éléments qui ne passent pas à travers un tamis dont les mailles ont 5 millimètres, *gravier* ceux qui, ayant traversé ce premier tamis, restent sur un second dont les mailles ont 1 millimètre, et *terre tamisée* ceux que ne retient pas ce dernier tamis.

La terre donnée possède un certain degré d'humidité qu'il faut déterminer. On en prend 100 ou 200 grammes, qu'on étale dans une capsule tarée et qu'on porte à l'étuve de Gay-Lussac ou sur un bain de sable chauffé modérément (la température de ce bain ne doit pas dépasser 120 degrés si l'on ne veut altérer la matière organique contenue dans la terre). Quand le poids de la capsule est devenu invariable, la terre est complètement desséchée. La perte de poids constatée donne le taux d'humidité cherché. D'après ce taux, on calcule le poids de la terre donnée qui contient 1 kilogramme de terre sèche. C'est sur ce poids que l'on commence les opérations de l'analyse.

Il arrive fréquemment qu'une terre renferme une certaine quantité de forts cailloux. On ne peut plus compter que 100 ou 200 grammes en représentent un échantillon fidèle. Il faudrait donc opérer la détermination de l'humidité sur un poids de terre plus considérable. Mais alors il est plus rapide de dessécher une quantité de terre suffisante pour en avoir à l'état sec 1 kilogramme, sur lequel on entreprend l'analyse. Cette dessiccation se fera soit à l'étuve, soit au bain de sable, soit simplement dans une poêle en fer placée sur quelques char-

bons qu'on recouvrira de cendres de manière à ne pas atteindre une température supérieure à 120 degrés.

On prend donc soit un poids de la terre donnée correspondant à 1 kilogramme à l'état sec, soit 1 kilogramme de cette terre desséchée. On crible sur un tamis à mailles de 1 millimètre. Quand on a recueilli la plus grande partie de la terre tamisée, on ne pousse pas plus loin l'opération ; on porte le tamis et son contenu sous un robinet et on lave à grande eau. On élimine ainsi très rapidement le reste de la terre. On sèche le résidu demeuré sur le tamis ; il comprend les cailloux, le gravier et des débris organiques. On isole ces derniers très facilement, soit en les prenant un à un à la main, soit en soufflant sur la matière, retirée du tamis, et arrêtant les corps légers, que le souffle entraîne, au moyen d'une feuille de papier tenue relevée. On détermine le poids des débris recueillis. Quant aux cailloux et au gravier, on les sépare en les faisant passer sur un tamis à mailles de 5 millimètres ; chacun des deux lots obtenus est pesé à part. En retranchant de 1 kilogramme la somme des poids trouvés pour les cailloux, le gravier et les débris organiques, on a le poids de terre tamisée contenue dans 1 kilogramme de la terre donnée supposée sèche.

Beaucoup de terres sont trop fortes pour pouvoir se prêter aux opérations précédentes. Suivant qu'on les prend sèches ou humides, on les trouve dures ou pâteuses, incapables, dans les deux cas, d'être émiettées et passées au crible. Il ne faut pas songer à les broyer après dessiccation pour les tamiser ensuite ; car on se propose de classer leurs éléments d'après les dimensions qu'ils présentent dans l'état naturel. M. Masure a donné l'excellent conseil d'avoir, dans ce cas, recours au délayage dans l'eau. C'est la manière de faire que nous adopterons.

Supposons donc qu'on nous donne une terre forte. Nous en prendrons, suivant les cas et comme on l'a vu, soit une quantité correspondant après dessiccation à 1 kilogramme, soit réellement 1 kilogramme à l'état sec. Nous ferons digérer cette terre dans l'eau ordinaire, puis nous la malaxerons à la main jusqu'à complet délayage. Ensuite nous la jetterons sur un tamis à mailles de 1 millimètre placé au-dessus d'une terrine. Une grande partie de la terre traversera le tamis. Le restant sera soumis à l'action d'un filet d'eau continu qui achèvera d'éliminer tous les éléments suffisamment petits. Les cailloux et le gravier confondus sur ce premier tamis, seront desséchés, débarrassés des débris organiques comme on l'a dit déjà, puis séparés par un autre tamis à mailles de 5 millimètres. On aura par différence le poids de la terre tamisée, supposée sèche. Cette terre se trouve actuellement dans la terrine avec un grand volume d'eau ordinaire. On la laisse reposer pendant vingt-quatre heures ; après quoi, on décante le liquide clair, on transvase le résidu solide dans une capsule et on le chauffe modérément durant quelques heures de manière à obtenir une pâte liante. Pendant le repos, les éléments de la terre tamisée se sont classés par ordre de grosseur ; la matière a donc perdu toute homogénéité. Comme on aura ultérieurement à en prendre un échantillon, il importe de corriger ce défaut. On corroie donc la terre à la main, en sorte qu'elle devienne bien homogène ; étant maintenant en pâte, elle conservera l'homogénéité qu'on lui donnera.

Qu'il s'agisse d'une terre meuble ou d'une terre forte, on saura donc séparer

et doser les trois sortes d'éléments que nous appelons cailloux, gravier et terre tamisée, et de plus des débris organiques qui représentent une certaine portion de ceux que renferme la terre donnée. Mais il faut aller plus loin. La terre tamisée mérite elle-même d'être l'objet d'une analyse; c'est même elle dont on a surtout intérêt à connaître la composition. Une dizaine de grammes de cette terre suffisent pour qu'on en puisse faire une étude complète.

Si l'on opérait sur un poids quelconque voisin de 10 grammes, il faudrait finalement, suivant l'usage, rapporter les résultats à provenir à 1000 grammes de la terre complète donnée, supposée sèche. On aurait à effectuer pour cela des calculs fastidieux; il est facile de les éviter. Soit p le poids en grammes de terre tamisée contenue dans 1000 grammes de la terre donnée, supposée sèche; soit h le taux pour 100 d'humidité de la terre tamisée obtenue. Si l'analyse portait sur un poids p' de terre tamisée dont le poids à l'état sec fût précisément p, les résultats se trouveraient naturellement rapportés à 1000 grammes de la terre donnée, supposée sèche. Or $p' = p\,\frac{100}{100-h}$. Comme il serait incommode de traiter un poids aussi considérable, on en prendra seulement la centième partie :

$$\frac{p}{100-h}.$$

Tous les calculs dont on a parlé, seront dès lors supprimés; on n'aura finalement qu'à déplacer la virgule de deux rangs vers la droite dans les nombres trouvés.

Autrefois, pour déterminer l'humidité h, on se serait attaché à opérer à 120 degrés, en enfermant la terre dans un tube de verre plongé dans un bain d'huile. Ces précautions sont superflues. Une terre qui a été desséchée à une température comprise entre 50 et 100 degrés ne perd plus d'eau entre 100 et 120 degrés. Il n'y a rien là qui doive nous étonner, maintenant que nous connaissons la constitution des sols, lesquels se composent presque en totalité d'éléments sableux.

Cela posé, on exécutera toujours simultanément deux analyses sur la terre tamisée; les résultats devront être concordants, et l'on en prendra la moyenne. Voici comment on procédera à l'une de ces analyses. Dans une capsule de porcelaine tarée, de 9 à 10 centimètres de diamètre, on introduit le poids de terre déterminé comme on vient de le voir, et on le délaye dans l'eau distillée en remuant avec le doigt. Par ce moyen, on sépare facilement les uns des autres les éléments agrégés ensemble, sans danger de les broyer. On compte 10 secondes à partir du moment où l'on cesse d'agiter et l'on décante. On répète cette opération jusqu'à ce que l'eau de lavage soit limpide. Le résidu est desséché et pesé; il constitue le *gros sable*.

On ajoute au gros sable un peu d'eau, puis de l'acide nitrique étendu (cet acide présente sur l'acide chlorhydrique l'avantage qu'il attaque moins l'oxyde de fer). Le calcaire se dissout en abandonnant des corps limoneux qui troublent le liquide surnageant. Quand l'attaque est terminée, on lave plusieurs fois par

décantation le résidu ; on le dessèche et on le pèse. La perte de poids constatée représente le *sable calcaire*. Remarquons que dans le poids ainsi calculé du sable calcaire se trouvent compris les limons qui ont été décantés avec les eaux de lavage. Il doit en être ainsi puisque ces limons appartenaient au calcaire.

Le résidu est transvasé dans une capsule de platine et chauffé au bec Bunsen jusqu'à ce qu'il ne présente plus de points incandescents quand on le remue avec une spatule. On fait ensuite repasser la matière dans la capsule de porcelaine employée précédemment, et on détermine la perte de poids. Cette perte correspond aux *débris de terreau*. Ce qui reste dans la capsule est le *sable non calcaire*.

Les *éléments fins* de la terre qui ont été séparés par décantation se trouvent réunis dans un même vase avec une grande quantité d'eau. On verse de l'acide nitrique dans ce vase jusqu'à décomposition complète du calcaire et apparition d'une réaction franchement acide. On filtre le liquide et on lave parfaitement le résidu solide. On a sur le filtre le mélange du *sable fin non calcaire* et de l'*argile* (celle-ci, en effet, a été coagulée par l'acide) et dans la dissolution la chaux provenant du *calcaire fin* décomposé. Si le dégagement d'acide carbonique n'a guère été sensible lors de l'attaque, la proportion de ce calcaire fin est faible et ne dépasse pas 4 ou 5 pour 100. Il convient alors de doser directement le calcaire. Pour cela, on neutralise la dissolution acide par l'ammoniaque ; il se forme un précipité généralement peu important contenant de l'oxyde de fer, des phosphates de fer, d'alumine et de chaux, du silicate de chaux ; on fait rentrer en dissolution la chaux précipitée en versant dans la liqueur de l'acide acétique de manière à obtenir une réaction acide ; après quoi on filtre, et c'est dans la liqueur filtrée qu'on précipite la chaux totale au moyen de l'oxalate d'ammoniaque ; on poursuit le dosage de la chaux par les moyens ordinaires. Si le calcaire est plus abondant, on pourra le déterminer par différence quand on aura terminé l'analyse des éléments fins. L'inconvénient des dosages par différence est de faire porter sur un même élément toutes les erreurs provenant de la détermination des autres. Mais si le taux de cet élément est notable, l'inconvénient disparaît.

En procédant comme on vient de le dire, on commet une erreur qui est assez sensible quand le calcaire est abondant. Les corps limoneux, consistant en argile et sable fin, qui sont mis en liberté par ce calcaire lors de l'attaque à l'acide, demeurent après filtration avec les matières non attaquées. Les proportions trouvées finalement pour l'argile et le sable fin non calcaire se trouveront par là légèrement exagérées, celle du sable fin calcaire sera affaiblie.

Considérons maintenant le mélange du sable fin non calcaire et de l'argile. On le fait facilement tomber du filtre qui le contient dans un vase de 2 litres avec le jet d'une pissette. On ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'ammoniaque dans le vase pour faciliter le délayage des particules agglomérées par l'acide humique devenu libre, et on laisse digérer pendant trois ou quatre heures. On remplit ensuite le vase d'eau distillée, on agite et on abandonne au repos. Du sable se dépose, tandis que l'argile reste en suspension. Après vingt-quatre heures, on décante la plus grande quantité possible du liquide. On se sert, à cet effet, d'un siphon formé par un tube assez fin et muni d'un caoutchouc à l'ex-

trémité de sa plus grande branche. A la fin de la décantation, on incline doucement le vase pour augmenter l'épaisseur de la tranche liquide et l'on pince le caoutchouc de manière à diminuer l'orifice d'écoulement et à éviter l'entraînement du dépôt. On parvient avec quelque habitude de cette manipulation à ne laisser au-dessus du sable que 1 ou 2 centimètres cubes de liquide. Le résidu solide est desséché et pesé; c'est le sable fin non calcaire. Quand la terre est très argileuse, ce sable peut retenir un peu d'argile. Il convient alors de le remettre en suspension dans 1 litre d'eau distillée et de laisser encore reposer vingt-quatre heures; après ce temps, on décante, et l'on joint le liquide recueilli à celui qu'a fourni la précédente décantation.

Toute l'argile est contenue en suspension dans la liqueur restante. On la coagule en acidifiant cette liqueur. Au bout de quelques heures de repos, on peut décanter la majeure partie du liquide; le reste est jeté sur un filtre sans plis, puis lavé après égouttage. Il s'agit de séparer l'argile demeurée sur le filtre. Ce filtre étant ressuyé, on le soulève hors de son entonnoir, on le plie de manière qu'il forme un quart de cercle et on le porte entre des doubles de papier buvard où il laisse la plus grande partie de son eau. Quand il a acquis un degré d'humidité convenable, que la pratique enseigne, on l'ouvre entièrement; il se présente comme un cercle complet dont un quart seulement est couvert par l'argile. On le replie plusieurs fois de façon à doubler sur elle-même la couche argileuse; celle-ci se détache alors du papier. On obtient bientôt une petite masse de matière bien isolée, qu'on fait tomber dans une capsule de porcelaine et qu'on dessèche. Le papier n'a gardé que des traces d'argile. On le brûle et on ajoute les cendres dans la capsule. En pesant cette capsule, on a l'argile. On considère ainsi les résidus de la combustion du filtre comme de l'argile non altérée. En réalité, l'argile restée sur le filtre se déshydrate à la température de la combustion du papier. Mais comme elle ne peut perdre ainsi que 7 ou 8 pour 100 de son poids et qu'elle ne représente qu'une faible fraction de l'argile totale, l'erreur commise est négligeable.

L'analyse physique est terminée; les éléments dosés figurent dans le tableau suivant, qui présente un résumé des opérations :

EXEMPLE D'ANALYSE PHYSIQUE D'UNE TERRE VÉGÉTALE

Pris 1000 grammes de terre sèche, mis à digérer dans l'eau, délayé, tamisé sous un filet d'eau (tamis à mailles de 1 millimètre).

Résidu sec : 55 grammes, comprenant.	*cailloux*.........	21	grammes.
	gravier..........	33	—
	débris organiques..	1	—
Terre tamisée sèche (par différence) : 1000 — 55 = ...		945	
		1000	

Humidité de la pâte homogène : 27 d'eau pour 100 de pâte

Donc 945 grammes de *terre tamisée* sèche correspondent à $\frac{945}{100-27} = 1297^{gr}.2$ de pâte.

On opérera l'analyse de la terre tamisée sur un poids de $12^{gr},972$.

$12^{gr},972$ de pâte, après les délayages et les décantations successives, fournissent :	1° *Gros sable* sec : $4^{gr},32$, donnant par traitement à l'acide et calcination	*sable non calcaire* .	gr. 3.05
		sable calcaire.....	1,19
		debris de terreau .	0,08
	2° Éléments fins, décantés avec l'eau; leur poids calculé par différence est : $9,45 - 4.32 = 5^{gr}.13$.		

Traitement des éléments fins.

Traité par l'acide nitrique jusqu'à décomposition complète du calcaire, filtré, lavé; fait passer la matière restée sur le filtre dans un vase de 2 litres; ajouté un peu d'ammoniaque; laissé digérer; rempli le vase d'eau distillée; repos de 24 heures; décanté.

La décantation fournit :
- 1° Dépôt, *sable fin non calcaire*, pesant sec $3^{gr},14$.
- 2° Liquide argileux, donnant après coagulation par l'acide, filtration et dessiccation : $0^{gr},85$ *d'argile*.

Donc : total des éléments fins			gr. 5,13
Éléments fins dosés directement	sable fin non calcaire.....	3,14	3,99
	argile	0,85	
Sable fin calcaire (par différence)			1,14

Résumé.

1000 grammes de terre sèche contiennent :

Cailloux	21 grammes		21 grammes.
Gravier	33 —		33 —
Débris organiques	1 —		1 —
Terre tamisée	945		
	1000		

945 grammes terre tamisée contiennent :	gros sable.... 432 grammes	sable non calcaire	305	—
		sable calcaire.	119	—
		débris organiques.....	8	—
	éléments fins. 513 grammes	sable fin non calcaire..	314	—
		argile	85	—
		sable fin calcaire.	114	—
			1000 grammes.	

Nous avons compté comme argile tous les éléments demeurés en suspension dans l'eau après un repos de vingt-quatre heures. En réalité, ces éléments comprennent une notable proportion de sable très fin qui se déposerait dans la suite. Pour que le liquide fût entièrement dépouillé de ce sable, il faudrait attendre plusieurs semaines et même plusieurs mois. Une pareille prolongation de l'analyse est évidemment inadmissible. J'ai proposé une durée de vingt-quatre heures de repos; c'est là une convention, de même que le délai de dix secondes adopté pour la précipitation du gros sable; mais cette convention se justifie par ce fait que la substance que nous appelons argile présente, lorsqu'elle a un degré d'humidité convenable, une cohésion et une plasticité tout à fait analogues à celles des argiles naturelles. D'ailleurs, comme nous l'avons dit déjà, ce qui importe avant tout dans les analyses qui nous occupent, c'est d'employer des procédés toujours comparables à eux-mêmes dans leurs résultats et partout suivis.

Il est intéressant de noter que l'argile obtenue par mon procédé renferme en général de 2 à 4 pour 100 de potasse, comme il résulte d'un grand nombre d'analyses exécutées tant par moi qu'à ma demande au laboratoire agronomique de Mettray par M. Perrey. J'ai eu, par exemple, les chiffres suivants :

3,94 2,39 3,08 3,32

Ainsi l'argile détient une forte proportion de potasse et peut être une source assez abondante de cet alcali pour les végétaux. Enfin on trouve aussi que l'argile dosée contient de l'acide humique ; on connaît le rôle de cette substance dans les sols.

Nous n'avons pas déterminé la matière organique totale de notre terre, mais seulement une portion de cette matière, comprenant les débris relativement volumineux séparés au commencement de l'analyse et les parcelles de terreau obtenues avec le gros sable. Il reste encore de la matière organique dans le sable fin et l'argile. Si l'on veut en avoir le total, il convient d'en faire un dosage spécial sur un poids connu de terre. Thaer pratique ce dosage en calcinant la terre et cherchant la perte de poids qui s'ensuit. Gasparin chauffe la terre avec de la litharge et pèse le plomb réduit. Nous verrons plus loin en quoi ces manières d'opérer sont défectueuses. Le procédé fondé sur la calcination n'est admissible que dans l'analyse de terres exceptionnellement riches en humus (terres de jardin ou de forêt).

Il n'y a d'ordinaire qu'un moyen de doser convenablement la matière organique dans une terre, c'est d'y déterminer, par l'analyse élémentaire, le poids de carbone organique. Le double de ce poids représente à très peu près celui de la matière cherchée. En même temps que le carbone, on peut déterminer l'azote, dont le taux mesure la richesse fertilisante de l'humus. Nous reviendrons sur ces importantes questions.

J'ai rapproché, dans le tableau suivant, les résultats que m'ont fournis dans le traitement des mêmes terres les trois procédés d'analyse décrits plus haut.

		TERRE NON CALCAIRE	TERRE CALCAIRE	TERRE DE BOIS NON CALCAIRE
Procédé de Gasparin	Lot n° 1	13,4 } 78	39 } 61	10 } 69
	Lot n° 2	64,6	22	59
	Lot n° 3	22	39	31
Procédé de M. Masure	1er lot, sable	74	71	67
	2e lot, argile	26	29	33
Nouveau procédé	Gros sable	50 } 86	56 } 80	24 } 94
	Sable fin	36	24	70
	Argile	13	19	6

Je veux seulement attirer l'attention sur les différences qu'on observe entre les derniers lots obtenus quand on soumet une même terre aux trois procédés. Mon procédé fournit toujours un dernier lot plus faible. Comme il me paraît que ce dernier lot est bien véritablement de l'argile toute semblable aux argiles naturelles et se rapproche davantage de la substance argileuse jouant le rôle actif dans les sols, je conclus que les deux autres procédés ne séparent pas l'argile d'une manière suffisante ; en particulier, si l'on compte comme argile tout le second lot du procédé Masure, on est conduit à des résultats que j'estime exagérés.

III. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLS

Les propriétés physiques de la terre végétale ont trait à son poids spécifique, à sa ténacité, à ses rapports avec l'eau, l'atmosphère et la chaleur solaire. Elles méritent d'être étudiées avec soin, parce qu'elles ont une influence très marquée sur les qualités agricoles et, par suite, sur la valeur des sols. On aperçoit immédiatement, par exemple, de quelle importance il peut être qu'une terre se laisse, suivant sa ténacité, plus ou moins facilement pénétrer par la charrue, qu'elle retienne plus ou moins l'eau, qu'elle emmagasine plus ou moins la chaleur.

Les propriétés dont nous parlons peuvent être considérées en tant qu'inhérentes à la constitution des sols, et examinées en elles-mêmes indépendamment des circonstances où elles s'exercent réellement. On peut aussi les étudier en tenant compte le plus possible de ces circonstances et en cherchant ce qu'elles deviennent et ce qu'elles produisent non plus au laboratoire mais dans les champs. Il faut avouer que le premier point de vue n'offre qu'un intérêt pratique assez médiocre. Aussi convient-il d'adopter le second et, dans cet ordre d'idées, d'instituer toujours les expériences, de manière à se rapprocher, autant qu'il se peut, des conditions naturelles.

Otth, de Zurich, attira le premier l'attention sur l'importance des propriétés

physiques des sols. Mais ce fut Schübler qui le premier en fit une étude méthodique. Les procédés dont il a fait usage ont été généralement admis. Je vais montrer cependant qu'en y regardant de près on s'aperçoit que plusieurs d'entre eux sont bien imparfaits. Le plus grand mérite de Schübler est d'avoir nettement distingué les propriétés physiques les unes des autres, de les avoir définies, et de s'être appliqué à les mesurer et à les comparer dans diverses terres par des moyens scientifiques. Ses recherches ont porté sur un certain nombre de substances existant communément dans les sols et sur quelques terres complètes, savoir :

1° Sable siliceux ;

2° Sable calcaire ;

3° Argile maigre, renfermant environ 40 p. 100 de sable (cette proportion était déterminée par un procédé qui certainement accusait trop peu de sable et trop d'argile ; la même observation s'applique aux proportions de sable et d'argile indiquées ci-après) ;

4° Argile grasse, ne renfermant que 24 p. 100 de sable ;

5° Terre argileuse, donnant encore 11 p. 100 de sable ;

6° Argile à peu près pure, composée de :

Silice.	58 p. 100
Alumine.	36
Oxyde de fer.	5,2

7° Carbonate de chaux pulvérulent, qui se rencontre à divers degrés de ténuité dans les terres, dans la marne ;

8° Humus ;

9° Gypse ;

10° Terre de jardin légère, noire, friable, fertile, contenant :

Argile.	52,4 p. 100
Sable quartzeux.	36,5
Sable calcaire.	1,8
Terre calcaire.	2,0
Humus.	7,3

11° Terre arable, prise dans un champ d'Hoffwyl, composée de :

Argile	51,2 p. 100
Sable siliceux.	42,7
Sable calcaire.	0,4
Terre calcaire.	2,3
Humus.	3,4

12° Terre arable, prise dans un vallon voisin du Jura, contenant :

Argile.	33,3 p. 100
Sable siliceux.	63,0
Sable calcaire.	1,2
Terre calcaire.	1,2
Humus.	1,3

A cette liste Schübler ajoute la magnésie carbonatée. Mais, d'après une re-

marque de M. Boussingault, la substance sur laquelle il a opéré ne doit être autre chose que la *magnesia alba*, laquelle ne répond nullement au carbonate de magnésie qu'on rencontre dans certains sols. Aussi toutes les observations relatives à cette magnésie carbonatée seront-elles négligées dans ce qui suit.

DENSITÉ DE LA TERRE VÉGÉTALE

La densité varie peu, en général, d'une terre à l'autre. On trouve par la méthode du flacon que le sable, quelle que soit sa nature, a une densité voisine de 2,75 ; la terre végétale ne diffère sensiblement du sable, quant à la densité, que lorsqu'elle est riche en humus, substance relativement légère. Voici des chiffres donnés par Schübler.

	Densité.
Sable calcaire.	2,82
Sable siliceux.	2,75
Gypse.	2,36
Argile maigre.	2,70
Argile grasse.	2,65
Argile pure.	2,59
Carbonate de chaux fin.	2,47
Humus.	1,23
Terre de jardin.	2,33
Terre arable d'Hoffwyl.	2,40
Terre arable du Jura.	2,53

Ce qu'on a surtout intérêt à connaître, ce n'est pas la densité réelle de la terre, mais son poids sous un certain volume apparent, compris les interstices vides. Cette donnée est, avec la connaissance du foisonnement, nécessaire pour l'évaluation des charrois dont une terre peut être l'objet. Le poids du mètre cube de terre est ordinairement voisin de 1.200 kilogrammes. Mais le tassement et surtout l'humidité, laquelle augmente le poids sans changer sensiblement le volume apparent, entraînent des variations considérables.

Les expressions de terres lourdes et terres légères, usitées dans le langage des agriculteurs, ne désignent nullement des terres plus ou moins pesantes. Elles ont trait à la résistance plus ou moins grande que les terres, en vertu de leur cohésion, offrent au labour.

IMBIBITION DES TERRES PAR L'EAU

Le sol est le principal réservoir de l'eau mise en œuvre par la végétation. Il est donc intéressant pour nous de l'examiner dans ses rapports avec l'eau, celle-ci étant considérée soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur.

Le sol gagne de l'eau par les pluies, les rosées et les brouillards; quand il est suffisamment desséché, il en peut gagner aussi par le contact d'une atmosphère humide. Il en perd par l'évaporation qui a lieu à sa surface et par l'infiltration

dans le sous-sol. Ce qu'il en garde et tient en réserve pour le développement des végétaux est la différence entre ces gains et ces pertes.

Des questions de cet ordre nous nous proposons d'étudier les suivantes : dans quelle mesure la terre saturée par les pluies retient l'eau qu'elle a reçue, dans quelle mesure elle peut prendre de l'eau au contact d'un air humide, dans quelle mesure elle se dessèche par évaporation?

Schübler mesurait de la manière suivante la faculté que possède la terre de retenir l'eau après avoir été mouillée ou sa faculté d'imbibition. Il prenait 20 grammes de terre sèche, qu'il plaçait sur un filtre et qu'il arrosait d'eau; puis il laissait le filtre se ressuyer, et le pesait avec la terre humide. Il avait préalablement pesé le filtre vide, mouillé et ressuyé. La différence des deux pesées donnait le poids de la terre humide, par suite la proportion d'eau retenue par la terre sèche. On trouve ainsi que cette proportion peut dépasser 80 p. 100 pour une terre de jardin. Le chiffre obtenu représentait pour Schübler la faculté d'imbibition. Le tableau suivant présente ses résultats.

	EAU ABSORBÉE par 100 parties de terre sèche.
Sable siliceux	25
Gypse (à l'état d'hydrate)	27
Sable calcaire	29
Argile maigre	40
Argile grasse	50
Argile pure	70
Terre calcaire fine	85
Humus	190
Terre de jardin	89
Terre arable d'Hoffwyl	52
Terre arable du Jura	48

Le procédé de Schübler, quoique très généralement adopté, est absolument inexact, en ce sens qu'il ne donne pas même une mesure approximative de la quantité d'eau qui imbibe une terre dans les conditions naturelles.

Voici quelques expériences que j'ai faites sur ce sujet et qui montrent en quoi consiste l'erreur commise par Schübler.

Je ne crains pas d'insister sur ces questions, en raison même de ce qu'elles sont élémentaires. Il y a grand intérêt à avoir des idées très nettes et très justes sur les questions de cet ordre.

Prenons un large tube de verre, long de 30 à 40 centimètres et fermé à sa partie inférieure par une toile tendue liée sur ses bords; plongeons-le dans un vase contenant de l'eau fortement carminée. Quand l'eau aura repris son niveau dans le tube, nous le remplirons avec du grès en poudre, de manière que tout ce grès soit immergé; nous le retirerons du vase et le laisserons égoutter. Au moment où le tube sort du vase, il présente sur toute sa longueur une couleur rouge uniforme, due à la présence de l'eau carminée. Dès qu'il commence à se

ressuyer, sa partie supérieure subit une décoloration très sensible par suite du départ d'une portion du liquide. L'égouttage terminé, il reste à sa partie inférieure une colonne colorée, exactement séparée du reste et aussi foncée qu'au moment de la sortie du vase.

Disons dès maintenant que pour que l'expérience donne un résultat parfaitement net, il convient de verser, comme je l'ai dit, le grès dans le tube plein de liquide. Il ne faut pas remplir le tube de sable, puis le plonger dans l'eau carminée. De cette dernière façon, on n'obtient pas une répartition uniforme des grains de dimensions diverses dont le sable se compose; les plus gros se rendent en plus grand nombre d'un côté, les plus fins d'un autre; au contraire, en tombant au sein de l'eau, tous se rangent par couches sensiblement homogènes et tassées également, ce qui est la meilleure condition pour la réussite complète de l'expérience.

On s'explique aisément les faits observés dans cette expérience par l'action de la capillarité. Les interstices qui existent entre les éléments du grès forment de véritables canaux capillaires, capables de tenir suspendues des colonnes liquides d'une certaine longueur, malgré l'influence de la pesanteur. Quand le tube plein de grès sort du bain où il a été plongé, tous ces interstices sont gorgés d'eau. Pendant l'égouttage, ils se vident peu à peu à la partie supérieure du tube, mais à la partie inférieure ils demeurent pleins sur une hauteur égale à celle des colonnes d'eau au poids desquelles la capillarité peut faire équilibre. Finalement, il ne reste au-dessus de la ligne de démarcation visible sur le tube que l'eau revêtant les grains de grès et retenue sur eux par l'attraction de leur surface.

Si l'on traitait un sol sableux par la méthode de Schübler pour en déterminer la faculté d'imbibition, on opérerait sur une matière se trouvant dans les conditions réalisées au bas de notre tube, et l'on obtiendrait un chiffre très élevé. Or, ces conditions ne sont pas d'ordinaire les conditions naturelles. En général, les sols sont ressuyés dans leurs couches superficielles comme au haut du tube de notre expérience. La méthode de Schübler ne donnerait donc pas une idée de la quantité d'eau retenue, dans la réalité des faits, par le sol examiné.

Répétons maintenant l'expérience dont je viens de parler avec des sables de grosseurs diverses. Nous observerons les mêmes faits, mais nous obtiendrons des résultats numériquement différents. Séparons du grès pulvérisé, en le faisant passer à travers des tamis à mailles de 1 millimètre, de $0^{mm},5$ et de $0^{mm},25$, en trois lots, dont les éléments présentent des dimensions décroissantes. Remplissons comme précédemment trois tubes, plongés dans l'eau carminée, chacun avec le grès de l'un de ces lots. Après avoir été retirés de l'eau et égouttés, ces trois tubes présenteront chacun deux régions, l'une bien ressuyée, l'autre complètement imbibée. Mais la hauteur de cette dernière sera d'autant plus grande que les grains de grès seront plus fins. Cela s'explique encor très facilement, car on sait que les colonnes liquides retenues en suspension par l'action de la capillarité sont d'autant plus hautes que les canaux capillaires sont plus étroits. Cette nouvelle expérience nous fait voir l'influence de la finesse des éléments sur les phénomènes que nous étudions; l'eau fournie à un sol sableux par une nappe souterraine s'élèvera plus haut quand les éléments de ce sol seront plus fins.

Enfin si l'on détermine l'humidité du grès pris dans la région supérieure bien ressuyée de chacun des trois tubes, on trouve qu'elle augmente encore avec la finesse des éléments. Ce qui tient à ce que ces éléments restent enveloppés d'une couche d'eau dont l'épaisseur doit être à peu près la même quelle que soit la grosseur des éléments et dont le poids, rapporté à 100 grammes de sable, croît, par conséquent, avec la surface totale des éléments, par suite avec leur finesse.

Étendons ces expériences à la terre végétale. Supposons qu'on prenne de la terre ordinaire, moyennement argileuse, qu'on en remplisse un large tube au sein de l'eau et qu'on fasse égoutter ce tube; l'eau carminée ne donnant pas une coloration sensible à la terre, on lui substituera dans ce cas l'eau ordinaire, dont on étudiera ensuite la répartition par des dosages d'humidité. La longueur du tube étant supposée de plus de 30 centimètres, qu'on prenne, après l'égouttage, des échantillons de terre à diverses hauteurs et qu'on en détermine l'humidité; on trouve que le tube peut se diviser en trois parties. Dans la partie supérieure, l'humidité de la terre est uniforme et relativement faible; dans la suivante, elle est variable et croissante du haut vers le bas; dans la dernière, elle est encore uniforme mais beaucoup plus forte que dans la première. On peut se rendre compte de ces résultats. Il y a dans la terre deux sortes de conduits où s'exercent les actions capillaires : ceux que forment les interstices libres existant entre les particules, et ceux qui se trouvent à l'intérieur des mêmes particules et qu'on nomme pores. Les canaux intersticiels fonctionnent dans le cas de la terre comme dans celui du sable; dans la région gorgée de liquide, ils sont pleins; dans la région bien ressuyée, ils sont vides. Mais la terre n'a pas été tamisée; elle présente des interstices de dimensions extrêmement variables. Les canaux intersticiels sont donc très inégaux et capables, par suite, de retenir suspendues des colonnes liquides de hauteurs

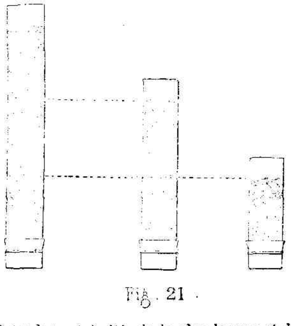


Fig. 21.

très différentes. Entre les extrémités de la plus longue et de la plus courte de ces colonnes se trouve précisément comprise cette région intermédiaire que nous avons observée dans notre expérience et dans laquelle l'humidité va

croissant de haut en bas. Quant aux pores, ils ne se vident point, même dans la partie la mieux ressuyée; car ils forment de petits canaux que l'eau a remplis en en chassant l'air et qui n'ont à soutenir que de très faibles colonnes liquides. C'est l'eau qu'ils renferment, qui constituent l'humidité de la terre ressuyée. Cette humidité varie, suivant les cas, de 25 à 40 p. 100. Les pores peuvent bien se vider par l'évaporation, mais non par l'effet de l'égouttage. La terre végétale ameublie se comparerait, à ce point de vue, avec de la ponce en fragments. On pourrait entasser ces fragments sur une hauteur aussi grande qu'on voudrait et les inonder d'eau; les canaux intersticiels se videraient par un égouttage ultérieur, la ponce retiendrait dans ses pores une humidité uniforme à toute hauteur.

L'expérience qu'on vient de voir peut se reproduire sous une autre forme. Si au lieu d'un seul tube on en emploie plusieurs (fig. 21) dont les longueurs varient de 10 à 35 centimètres, on trouve dans les plus grands les trois régions dont nous avons parlé, dans les moyens les deux régions les plus basses, dans les plus petits une seule région imbibée au maximum; pour tous les tubes, le taux d'humidité est le même dans la partie basse.

C'est ce taux qu'on obtient par le procédé de Schübler.

Nous voyons bien maintenant en quoi ce procédé est défectueux. La terre ne se ressuie pas sur le filtre; ses interstices demeurent pleins de liquide; elle est saturée au maximum, comme dans le bas de nos tubes; elle n'est pas dans les conditions naturelles; ou du moins, et cela est fort heureux, les conditions naturelles sont rarement celles de l'expérience.

Le tableau suivant présente comparativement les résultats que m'ont fournis les procédés de Schübler et le ressuyage en tubes, appliqués tous deux aux mêmes terres. Le procédé de Schübler a été pratiqué de deux manières : dans un cas on a délayé la terre dans l'eau avant de la verser sur le filtre; dans l'autre cas on l'a émiettée sur le filtre et saturée d'eau ensuite.

INFLUENCE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DANS LESQUELLES ON DÉTERMINE LE POUVOIR D'IMBIBITION D'UNE TERRE.

Les nombres indiquent les taux p. 100 d'eau retenue.

	DÉTERMINATION sur un filtre. (Procédé de Schübler.)		DÉTERMINATION dans un tube après ressuyage.
Sable fin	20		7,3
Sable grossier	16		3
	Terre délayée dans l'eau, puis jetée sur le filtre.	Terre émiettée sur le filtre, puis arrosée avec de l'eau.	
Terre argileuse	47,7	49	35
Terre argilo-calcaire meuble	43,5	51,7	30
Terre argilo-sableuse	45,7	54,7	37,5
Terre de forêt (sable très fin)	57,7	61,8	42
Calcaire sableux	40	41	32

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE ARABLE DÉMONTRÉE PAR DES EXPÉRIENCES FAITES A L'AIDE DE TUBES.

		TUBE DE :		
		0m,33 de hauteur.	0m,26 de hauteur.	0m,19 de hauteur.
Eau retenue par la terre de Boulogne après égouttage	Haut,	29 p. 100	32	37
	Bas,	45	45	45

On voit à quels chiffres exagérés conduit le procédé de Schübler, surtout quand on délaye la terre avant de la verser sur le filtre.

Il suffit, d'ailleurs, pour s'en apercevoir, de mettre en pratique ce procédé et de comparer les résultats qu'il fournit avec ceux qu'on obtient en déterminant l'humidité de la terre prise au champ. M. E. Risler a ainsi constaté que dans la nature la terre ne contient pas en général le maximum d'eau que l'on pourrait lui faire absorber par les méthodes indiquées dans les traités d'agronomie. (*Recherches sur l'évaporation du sol et des plantes*).

Si le ressuyage en tube se rapproche davantage des conditions naturelles, il en diffère encore cependant; car on le produit dans une terre qui a nécessairement été émiettée. *Or l'état de division en particules a une influence sur la* quantité d'eau retenue par un sol.

En réalité, la faculté d'imbibition d'une terre ne peut s'exprimer par un chiffre invariable. Elle dépend de l'épaisseur de la couche arable, de la nature du sous-sol qui est plus ou moins perméable, de la profondeur à laquelle se trouve la nappe souterraine; elle dépend aussi des dimensions des particules, dimensions qui varient, pour une même terre, suivant le temps écoulé depuis le dernier labour. Si l'on veut savoir ce qu'une terre retient d'eau, on devra s'adresser à l'expérience directe. On prendra sur place, après des pluies et quand la terre se sera ressuyée, des échantillons à des profondeurs croissant de 10 en 10 centimètres; on les rapportera au laboratoire et l'on déterminera l'eau que chacun d'eux renferme; on obtiendra ainsi l'humidité de chaque couche.

Nous sommes conduits à cette conclusion, sur laquelle on ne saurait trop insister, que, dans toutes les expériences qui ont pour but l'étude des phénomènes naturels, il faut chercher à se rapprocher le plus possible des conditions où ces phénomènes s'accomplissent.

Je ferai une dernière remarque relative à l'humidité des terres. On est souvent porté à regarder les terres argileuses comme douées plus que les autres de la faculté de retenir l'eau dont elles ont été imbibées. Il n'en est pas ainsi en général; les terres qui retiennent le plus d'eau sont celles dont les éléments sont très fins et qui ne renferment pas une proportion de ciment, minéral ou organique, suffisante pour leur conserver la division en particules. Ces terres ne peuvent que très difficilement se ressuyer. Leurs éléments n'étant que très faiblement *reliés entre eux, se séparent sous l'action de l'eau et tendent à former des* boues où il n'y a plus de canaux intersticiels comme dans la terre meuble, mais *seulement des intervalles capillaires très petits qui demeurent gorgés d'eau.* Dans les terres argileuses, les éléments, si fins qu'ils soient, sont tellement ci-

mentés que la pluie ne détruit pas l'état particulaire; les particules remplissent d'eau leurs pores sans s'écrouler; les interstices demeurent libres après ressuyage. Ces terres gardent moins d'eau que les terres sableuses à éléments très fins. C'est, d'ailleurs, ce que prouve l'expérience. On voit, en effet, en se reportant au tableau qui précède, que parmi les terres étudiées celle qui a retenu le plus d'eau, est une terre de forêt, consistant essentiellement en un sable très fin.

CONDENSATION DE L'EAU DANS LA TERRE VÉGÉTALE OU HYGROSCOPICITÉ

Tantôt la terre végétale condense l'humidité atmosphérique, tantôt elle émet de la vapeur. Pour bien comprendre les échanges d'eau qui ont lieu entre elle et l'air, il suffit de faire appel à la notion des tensions.

La vapeur d'eau diffusée dans l'atmosphère a une certaine tension, extrêmement variable suivant les circonstances; l'eau répandue sur les particules terreuses a, en général, une tension de vapeur différente. Quand la première tension est la plus grande, la terre condense de l'humidité aux dépens de l'air; dans le cas contraire, elle perd de l'eau par évaporation. Chacun de ces phénomènes inverses se poursuit jusqu'à l'établissement d'un équilibre de tension entre les deux milieux, équilibre qui n'est presque jamais atteint dans la nature en raison des variations continuelles qui affectent l'état de l'atmosphère.

Si les particules de terre n'exerçaient sur l'eau aucune attraction, l'eau qu'elles renferment aurait pour tension de vapeur la tension maxima correspondant à sa température, et tendrait à passer en vapeur tant que l'air ambiant ne serait pas saturé, comme il arrive pour l'eau qu'on abandonne dans un récipient ouvert. Mais il en est autrement; la terre attire l'eau par la surface de ses particules; alors même que l'air ambiant n'est pas saturé, elle a la faculté de retenir une certaine quantité d'eau. C'est cette faculté qu'on nomme hygroscopicité. Elle n'est pas particulière à la terre végétale. La plupart des corps solides la possèdent à des degrés divers; chacun sait quelles précautions on doit prendre, quand on veut peser certaines substances avec une grande précision, pour se soustraire aux erreurs provenant de l'eau qu'elles absorbent.

La proportion de l'eau ainsi condensée par un corps est d'autant plus grande qu'il offre une surface plus étendue; par exemple, le verre pilé en prend bien plus que le verre en lame, sous le même poids. Cela se conçoit, si l'hygroscopicité résulte d'une attraction exercée par les surfaces solides. Il suit de là que deux terres, dont les éléments, d'ailleurs de même nature, seront de grosseurs très différentes, pourront se charger de taux p. 100 d'eau hygroscopique très inégaux. Il suit encore de là qu'alors que de telles terres contiennent un même taux d'eau hygroscopique, la faculté hygroscopique peut y être très diversement satisfaite et la tension de la vapeur d'eau peut y être différente, plus forte dans la terre à éléments plus grossiers, plus faible dans celle qui a les éléments les plus ténus.

La proportion d'eau hygroscopique absorbée par un corps varie aussi suivant la nature de sa surface. Si cette surface est revêtue d'une couche d'un autre corps, c'est l'hygroscopicité de ce dernier qui entre en jeu. Ainsi l'hygroscopicité du sable quartzeux enduit d'une couche mince d'humate n'est pas celle du quartz mais celle de l'humate. C'est pourquoi, si l'on expose dans une même atmosphère humide un lot de sable quartzeux naturel, extrait d'une terre végétale, et un lot de même sable dépouillé de matière organique par la calcination, on constate que le second lot absorbe beaucoup plus d'eau que le premier.

Le taux d'humidité qu'acquiert une terre en vertu de son hygroscopicité dépend enfin, bien entendu, de la température et de l'état hygrométrique de l'atmosphère, diminue quand la température augmente et croît avec la tension de la vapeur d'eau dans l'air ambiant.

Pour mesurer l'hygroscopicité d'une terre, Schübler prenait 5 grammes de cette terre bien desséchée, les étalait en couche mince et les exposait dans une chambre où il avait répandu de l'eau pour en saturer l'atmosphère et dont la température était maintenue entre 15 et 18°. Il pesait la terre de 12 en 12 heures. Voici les résultats :

HYGROSCOPICITÉ DES TERRES D'APRÈS SCHUBLER.

DÉSIGNATION DES TERRES.	5 grammes de terre étendue sur une surface de 360 centim. carrés ont absorbé en			
	12 heures.	24 heures.	48 heures.	72 heures.
	centig.	centig.	centig.	centig.
Sable siliceux	0	0	0	0
Sable calcaire	1,0	1,5	1,5	1,5
Gypse	0,5	0,5	0,5	0,5
Argile maigre	10,5	13,0	14,0	14,0
Argile grasse	12,5	15,0	17,0	17,5
Terre argileuse	15,0	18,0	20,0	20,5
Argile pure	18,5	21,0	24,0	24,5
Calcaire en poudre fine	13,0	15,5	17,5	17,5
Humus	40,0	48,5	55,0	60,0
Terre de jardin	17,5	22,5	25,0	26,0
Terre arable du Jura	7,0	9,5	10,0	10,0

On voit par ces chiffres que l'hygroscopicité de tout sable et de toute terre est très faible; l'humus, dont l'hygroscopicité est de beaucoup la plus grande, ne prend que 12 p. 100 d'eau dans les conditions des expériences de Schübler.

Il faut remarquer que, dans ces expériences, l'air ne devait pas être tout à fait saturé, parce qu'il se renouvelle toujours quelque peu dans une chambre. La saturation complète de l'air augmente très sensiblement la quantité d'eau absorbée. J'ai pris du sable fin, extrait d'une terre naturelle; le gros sable était éliminé par une mise en suspension de la terre dans l'eau, et un repos de 60 secondes; puis l'argile était séparée du sable fin resté en suspension par des lavages. J'ai enfermé le sable fin ainsi préparé sous une cloche, dont l'atmosphère

intérieure était maintenue à saturation parfaite par la présence d'eau placée dans un vase ouvert. J'ai opéré sur le sable naturel et sur le même sable calciné. En pesant de temps en temps les deux sables, que j'avais parfaitement desséchés avant de les introduire sous la cloche, j'ai obtenu, la température étant comprise entre 15 et 20°, les taux p. 100 d'eau suivants :

	11 novembre.	13 novembre.	15 novembre.	21 novembre.	5 décembre.	29 janvier.
Sable dans l'état naturel	0	1,69	1,90	2,33	2,43	2,50
Sable calciné	0	0,5	0,59	0,705	0,80	0,90

Le poids d'eau absorbée est plus grand que ne l'avait trouvé Schübler. Ce poids croît constamment pendant un temps considérable. On pourrait s'expliquer ainsi ce dernier résultat. Dans une atmosphère parfaitement saturée, le moindre abaissement de température entraîne des condensations de vapeur ; de telles condensations se produisent à la surface du sable dans notre expérience. Quand la température vient ensuite à s'élever, de l'eau se vaporise ; mais, si faible que soit l'attraction exercée sur elle par le sable, il s'en vaporise à la surface de ce sable, pour une élévation donnée de température, moins qu'il ne s'en condense pour un égal abaissement. De là l'enrichissement continu du sable en eau, jusqu'à une certaine limite, savoir jusqu'à ce que la couche d'eau extérieure qui le revêt ne soit plus sensiblement retenue à sa surface. On voit par là combien serait fautive une méthode déjà proposée pour mesurer l'hygroscopicité des terres, consistant à les exposer sous des cloches dans des atmosphères absolument saturées de vapeur et à déterminer la quantité d'eau absorbée dans ces conditions.

En réalité, l'air atmosphérique n'est presque jamais tout à fait saturé. Pendant les pluies, la saturation complète n'a même pas lieu en général. Ainsi les circonstances des expériences de Schübler se rapprochent assez de circonstances se produisant dans la nature. Le fait principal qui se dégage de ces expériences et qu'il nous faut retenir, c'est que l'hygroscopicité des terres est très faible ; autrement dit, il suffit que l'eau se trouve en très faible quantité sur les particules terreuses, pour qu'elle y possède la tension de vapeur maxima correspondant à la température, et dès lors une surface de terre se comporte comme une égale surface d'eau dans les mêmes conditions.

Du reste, pour déterminer exactement l'hygroscopicité d'une terre, il conviendrait de procéder tout autrement que par les méthodes qu'on vient de voir. On prendrait des lots de cette terre à divers taux d'humidité ; on y ferait passer, à une température donnée, un courant d'air, qui y séjournerait assez longtemps pour se charger de toute la vapeur que la terre pourrait lui céder, et dont on doserait ensuite l'humidité au moyen d'un appareil d'absorption ; on calculerait la tension de la vapeur d'eau dans l'air sorti de l'appareil ; cette tension serait celle de l'eau déposée à la surface de la terre dans les conditions de l'expérience. On pourrait construire des courbes représentant les variations de cette tension

suivant la température ou suivant l'humidité des terres; mais de telles recherches n'auraient qu'un intérêt purement théorique.

APTITUDE DE LA TERRE VÉGÉTALE A LA DESSICCATION

Schübler a pris pour mesure de l'aptitude des terres à la dessiccation le rapport du poids d'eau qu'elles perdent par évaporation dans des circonstances données au poids d'eau maximum dont elles peuvent se charger.

Voici comment il déterminait ce rapport.

Sur un disque métallique, muni d'un rebord et offrant très peu de profondeur, il étendait uniformément la terre examinée, amenée au préalable à contenir le maximum d'eau qu'elle pouvait absorber, c'est-à-dire arrosée et ressuyée sur un filtre. Il pesait une première fois le disque ainsi préparé; il le pesait de nouveau après l'avoir fait séjourner pendant quatre heures dans une chambre dont la température était entretenue à 18°,75. Il obtenait ainsi le poids p d'eau évaporée. Il achevait ensuite la dessiccation à l'étuve, et par une dernière pesée du disque déterminait le poids P d'eau totale contenue préalablement dans la terre. Le nombre $100\frac{p}{P}$ représentant le résultat cherché.

Le tableau suivant offre les chiffres obtenus par ce procédé :

	EAU ÉVAPORÉE en 4 heures à 18°75 sur 100 d'eau totale.
Sable siliceux	88,4
Sable calcaire	75,9
Gypse	71,7
Glaise maigre	52,0
Terre argileuse	34,6
Argile pure	31,9
Carbonate de chaux	28,9
Terre de jardin	24,3
Terre d'Hoffwill	32,C
Terre du Jura	40,1

Le procédé de Schübler est très défectueux.

Considérons, en effet, les fractions $\frac{p}{P}$ qu'il compare entre elles. Je dis que tous les numérateurs de ces fractions doivent être sensiblement égaux. En effet, les terres les plus diverses perdent toutes la même quantité d'eau, dans les mêmes conditions d'évaporation, lorsqu'elles sont, comme dans les expériences de Schübler, étalées à l'air sous une très faible épaisseur, surtout quand elles contiennent beaucoup d'eau. C'est ce que l'expérience m'a montré. J'ai pris 100 grammes de différentes terres sèches, que j'ai placées sur des assiettes et imbibées, à l'aide d'une pipette, de 30 ou de 35 centimètres cubes d'eau. Pour que les terres offrissent toutes rigoureusement la même surface, j'ai étalé chacune d'elles à l'intérieur d'un cercle rigide que j'ai ensuite retiré et que j'ai

employé au même usage pour toutes les autres successivement. Les assiettes ont été exposées les unes à côté des autres dans une chambre largement ouverte à l'air extérieur, et pesées de jour en jour. J'ai obtenu les chiffres suivants :

TERRES LÉGÈREMENT TASSÉES.

	EAU AJOUTÉE à 100 de terre sèche.	EAU RESTANT APRÈS 1 jour.	2 jours.	3 jours.	4 jours.	5 jours.
I. Terre de Neauphle (non calcaire, à éléments fins)	34,9	28,2	20,4	17,5	11,45	
II. Même terre, d'où l'on a éliminé les éléments sableux par décantation	34,9	28,1	19,9	17,4	11,5	
III. Terre de Boulogne (limon de la Seine)	35,3	28,3	20,1	17,6	10,8	
IV. Argile de Vanvres (très-grasse)	34,9	27,6	20,1	17,9	13,7	

TERRES NON TASSÉES.

I. Terre de Neauphle	30,6	26,6	21,6	12,7	9,7	5,5
II. Terre très fine de Neauphle	30,1	26,25	21,45	12,45	10,4	7
III. Terre de Boulogne	30,0	26,3	21,4	11,55	9,5	6
IV. Argile de Vanvres	29,3	25,65	21,25	13,45	12,5	10,3

On voit que les terres ont accusé des variations de poids semblables. Il ne s'est manifesté entre elles de différences notables que lorsque le taux d'humidité s'est abaissé au-dessous de 6 à 7 p. 100. A partir de ce moment, une terre très argileuse perd moins d'eau qu'une terre sableuse. On s'expliquera bientôt ce fait, qui, d'ailleurs, ne pouvait se produire dans les expériences de Schübler parce que les terres demeurent encore passablement humides après une exposition de quatre heures à l'air libre.

Les numérateurs p étant sensiblement égaux entre eux, l'aptitude à la dessiccation serait inversement proportionnelle au poids P d'eau dont les terres se chargent quand on les imbibe au maximum. Et, en effet, c'est à peu près ce qu'a trouvé Schübler; l'ordre dans lequel il a rangé les terres quant à leur aptitude à la dessiccation est, presque sans exception, inverse de celui qu'il leur a assigné pour le pouvoir d'imbibition déterminé par sa méthode. Ce qui revient à dire qu'une terre résiste d'autant plus longtemps à la sécheresse qu'elle contient un plus grand approvisionnement d'eau. C'est là une vérité évidente s'il s'agit d'une même terre prise à divers degrés d'humidité; mais ce n'est plus vrai quand on considère des terres différentes.

Je vais montrer qu'il est nécessaire d'étudier les choses de plus près pour se rendre bien compte du phénomène de la dessiccation d'une terre.

J'ai dit que lorsque la tension de vapeur de l'eau contenue dans une terre l'emporte sur la tension de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, de l'eau passe de la terre dans l'air et la terre se dessèche. Mais il y a dans la dessiccation d'une terre végétale, qu'on suppose avoir une certaine épaisseur, autre chose qu'une simple évaporation. Ce n'est guère qu'à la surface, au libre contact avec une atmosphère non saturée et renouvelée, que l'évaporation peut avoir lieu. Il faut

que l'eau de l'intérieur se transporte dans la couche superficielle de la terre pour être réduite en vapeur et pour que la dessiccation se poursuive. Ces deux phénomènes, l'émission de vapeur par la surface et la translation de l'eau de *bas en haut, sont simultanés et liés l'un à l'autre.*

Il convient de rappeler ici comment on peut expliquer la circulation de l'eau dans une terre, humide mais ressuyée. On en trouve, dans la *Physiologie végétale* de M. Sachs, une conception très satisfaisante, qui peut se résumer ainsi. Les grains d'une terre humide, *ressuyée*, sont revêtus d'une enveloppe d'eau, retenue sur leur surface en vertu d'une certaine force d'adhésion. Si l'on considère l'enveloppe d'eau comme formée de couches très minces superposées les unes aux autres, la force d'adhésion doit se faire sentir davantage pour les couches les plus voisines des surfaces solides et moins pour les couches extérieures. L'équilibre étant établi dans le système composé des particules terreuses et de l'eau qui les revêt, si une cause quelconque, l'évaporation par exemple, vient à faire disparaître de l'eau dans une certaine partie, une nouvelle quantité de liquide tendra à se porter dans cette partie pour *remplacer celui qui a disparu*; il y aura *mouvement de l'eau, mouvement des* couches extérieures qui sont les moins adhérentes aux grains solides, vers cette partie jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. Lorsque l'humidité d'une terre est forte, le transport de l'eau se fait ainsi sans difficulté; mais quand l'humidité est faible, c'est-à-dire quand l'enveloppe d'eau qui entoure les grains de terre est mince, les couches d'eau étant plus adhérentes, le déplacement devient pénible. J'ajouterai que dans deux terres ayant même taux d'humidité la facilité avec laquelle l'eau circule est très différente, si les éléments de l'une diffèrent beaucoup en grosseur des éléments de l'autre. Et en effet dans celle qui a les éléments les plus fins la surface totale des éléments est plus grande, par conséquent l'enveloppe d'eau est plus mince, plus adhérente, moins mobile (1).

Cela posé, je rapporterai quelques expériences instituées en vue d'étudier la *dessiccation des terres végétales.*

Les terres sur lesquelles j'ai opéré étaient contenues dans des pots en por-

(1) J'insiste sur cette remarque bien simple, que plus les éléments terreux sont fins, plus ils offrent, pour un même poids, une surface totale considérable. Cette remarque fait comprendre, comme on vient de le dire, que dans deux terres ayant un même taux d'humidité, mais des éléments de grosseurs *différentes*, la circulation de l'eau s'opère avec une *facilité* très *inégale*; et il importe de ne pas perdre de vue le fait pour l'étude de ce qui va suivre.

La même remarque permet aussi de préciser les idées sur la répartition de l'eau entre les *éléments de diverses grosseurs d'une même terre végétale. Si l'on considère une terre humide*, dont les différentes parties sont bien mélangées, où l'on peut admettre que la couche d'eau revêt nt les éléments doit avoir une égale épaisseur pour tous, parce que cette épaisseur est vraisemblablement indépendante de leurs dimensions, les plus gros éléments offrant une moindre surface totale pour un poids donné seront chargés d'un taux p. 100 d'eau inférieur à celui des plus fins. C'est ce que l'expérience vérifie.

Si l'on sépare par tamisage les éléments d'une terre, et qu'on dose l'humidité dans chaque lot obtenu, on trouve un taux p. 100 plus faible pour les éléments grossiers que pour les éléments fins.

J'ai formé des mélanges de sables quartzeux de diverses grosseurs; *je leur ai ajouté de l'eau*, et j'ai fait en sorte qu'ils fussent bien homogènes. Puis je les ai abandonnés pendant 24 heures dans des flacons bouchés. Après quoi, j'ai déterminé les taux p. 100 d'humidité des mélanges, d'une

celaine vernie, ayant un peu plus d'un litre de capacité, de même diamètre et de même profondeur; elles étaient placées dans une chambre dont la température restait comprise entre 15 et 20 degrés. Elles étaient de natures diverses. Le taux d'humidité initiale de chacune d'elles était déterminé, de même que son poids total et la tare de son récipient. On pesait les pots tous les deux jours. On pouvait ainsi suivre, selon la méthode ordinaire, la dessiccation moyenne de l'ensemble de la terre renfermée dans chacun des pots. De plus, on déterminait finalement la répartition de l'eau dans chaque pot suivant la profondeur. A cet effet, on grattait la terre et l'extrayait par couches horizontales qui avaient une épaisseur bien connue et dont on dosait l'humidité; on divisait ainsi chaque pots en 12 ou 15 tranches, et l'on construisait des courbes représentant les variations du taux p. 100 d'humidité (1) suivant la distance à la surface de la terre. On peut tirer un utile parti de ces courbes.

Voici des exemples :

I. J'ai séparé, au moyen de la lévigation les éléments d'une terre, dite des Clos (Neauphle-le-Château), en trois parts, suivant la grosseur. Un lot (n° 1) a été formé par le sable le plus grossier; un autre lot (n° 2), par du sable fin; un dernier lot (n° 3), par des éléments très fins qui demeuraient en suspension dans l'eau pendant plus de trois minutes. J'ai fait en sorte que les trois lots eussent à peu près un même taux p. 100 d'humidité. J'ai rempli trois pots chacun avec l'un des lots ainsi préparés, en produisant un léger tassement. Les pots ont été abandonnés à la dessiccation dans les conditions indiquées, lesquelles étaient identiques pour tous. On constatait, tous les deux jours, par la perte de poids, la quantité d'eau évaporée.

A côté des trois pots à terre était placé un quatrième pot semblable, rempli d'eau, qui était pesé en même temps qu'eux. On pouvait ainsi rapporter l'évaporation par la surface des terres à l'évaporation par une égale surface d'eau s'opérant dans les mêmes conditions de température, de mouvement de l'air, d'état hygrométrique. Le vase à eau perdait environ 1 millimètre d'eau par jour. Après chaque pesée, on y ajoutait une quantité d'eau égale à celle qu'il avait perdue en le ramenant à un poids constant; on évitait ainsi

part, et, d'autre part, des lots composants séparés par un nouveau tamisage. Voici quelques résultats de ces expériences :

I.	Composition du mélange sec.	50 p. 100 de sable quartzeux compris entre mailles de $0^{mm},4$ et $0^{mm},3$ de vide.	
		50 p. 100 de sable quartzeux ayant traversé des mailles de $0^{mm},15$ de vide.	
	Humidité pour 100 de matière sèche. .	Mélanges des deux sables.	2,42
		Sable le plus gros.	1,17
		Sable le plus fin.	3,39
II.	Composition du mélange sec.	58,8 p. 100 de sable quartzeux compris entre mailles de $0^{mm},4$ et $0^{mm},3$ de vide.	
		41,2 p. 100 de terre fine des Clos ayant traversé des mailles de $0^{mm},15$.	
	Humidité pour 100 de matière sèche. .	Mélange	5,19
		Sable le plus gros.	1,65
		Terre fine des Clos.	7,89

(1) Dans toutes ces expériences sur la dessiccation des terres, les taux p. 100 d'humidité dont il est parlé représentent la proportion d'eau p. 100 de terre *sèche*.

l'influence qu'aurait pu exercer sur l'évaporation l'élévation variable des bords du récipient au-dessus du niveau de l'eau.

Bien qu'on se fût appliqué à choisir des pots identiques, il y avait de petites *différences entre leurs sections. Ces sections étaient exactement mesurées. On* ramenait par un calcul de proportion toutes les pertes d'eau constatées pour les terres à ce qu'elles auraient été si les pots avaient tous eu rigoureusement la même section que celui qui contenait l'eau. On prenait ensuite le rapport de la perte, ainsi corrigée, subie par chacune des terres à la perte du vase à eau pendant le même temps. Le tableau suivant présente l'ensemble de ces rapports:

DATES.	LOT N° 1 (*gros sable*) humidité initiale 15,6 p. 100	LOT N° 2 (*sable fin*) humidité initiale 16,17 p. 100.	LOT N° 3 (*sable très fin et argile*) humidité initiale 14,75 p. 100.
Du 6 au 7 novembre. . . .	1,007	0,939	0.669
7 9	0,938	0,924	0,477
9 11	0,870	0,845	0,335
11 13	0,921	0,721	0,278
13 15	0,906	0,524	0,262
15 17	0,861	0,426	0,230
17 19	0,756	0,304	0,193
19 21	0,533	0,320	0,193
21 23	0,438	0,243	0,180
23 25	0,377	0,224	0,197
25 27	0,283	0,206	0,177
27 29	0,284	0,257	0,138
29 nov. au 1er décembre. .	0,267	0,209	0,145

L'examen des rapports successifs pour les trois terres montre que l'activité de l'évaporation s'est maintenue plus grande dans le n° 1 que dans le n° 2, et plus grande dans le n° 2 que dans le n° 3. Au bout des vingt-sept premiers jours, les quantités d'eau perdues, rapportées à la surface du vase à eau, avaient été pour le n° 1 206^{gr},60, pour le n° 2 151^{gr},10, pour le n° 3 86^{gr},56.

On voit par là l'influence que peuvent exercer les dimensions des éléments *sur la dessiccation des terres. Plus les éléments sont fins, plus la dessiccation* est lente.

Si l'on se rapporte à ce qui a été dit plus haut, on doit attribuer le fait à ce que la finesse des éléments est un obstacle à la circulation de l'eau dans les *sols et à son transport vers la surface.*

Il ne faut pas se hâter de conclure qu'une terre à éléments grossiers se desséchant plus rapidement, alimentera d'eau les plantes qu'elle porte pendant moins longtemps qu'une terre à éléments fins. Car, précisément en raison de la facilité relative avec laquelle l'eau y circule, la première pourra encore fournir de l'eau aux racines, alors que la seconde, quoique plus humide, ne le pourra plus. C'est ainsi que M. Sachs a trouvé que dans un sol argileux à éléments fins *un plant de tabac se fane dès que l'humidité s'abaisse à 8 p. 100, tandis qu'en* un sol de sable quartzeux à gros grains la même plante ne se fane que si l'humidité descend à 1,5 p. 100; ce qui signifie que dans le premier sol à 8 p. 100 d'humidité la circulation de l'eau devient trop pénible pour subvenir

aux besoins de la plante, alors que dans le second sol pareil fait ne se produit que lorsque le taux d'humidité se réduit à 1,5 p. 100.

Dans notre expérience, après les trente-huit premiers jours, le lot n° 1 contient encore 5,0 p. 100 d'eau et le lot n° 3 8,7 p. 100. Un plant de tabac aurait vécu dans le premier; il aurait certainement péri dans l'autre.

Il y a lieu, d'ailleurs, d'observer qu'à volume apparent égal une terre pèse d'autant plus que ses éléments sont plus gros. Ainsi le pot n° 1 renfermait 1k,554 de sable sec, tandis que le pot n° 3 n'en renfermait, sous un volume à très peu près équivalent, que 1k,109. Donc, à taux p. 100 d'humidité égal, il y a plus d'eau en réserve dans le gros sable que dans un égal volume de sable très fin.

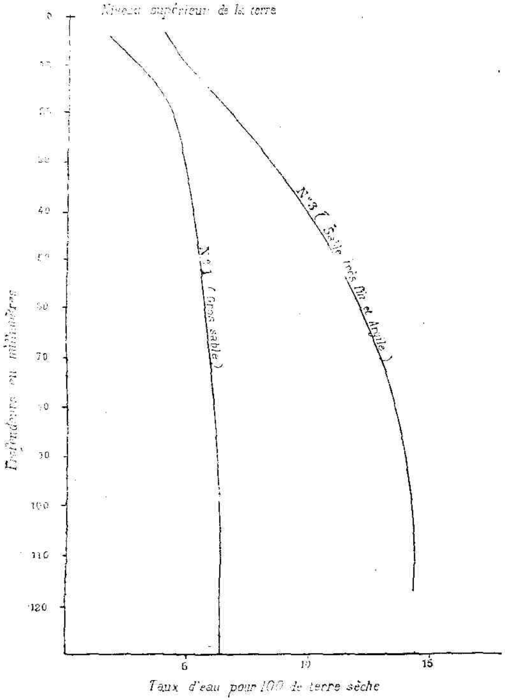
II. Une autre expérience, faite avec de la terre de Boulogne partagée, comme la précédente, en deux lots analogues aux lots n° 1 et n° 3, a donné des résultats du même ordre :

DATES.	LOT N° 1 (gros sable) humidité initiale 15,90 p. 100.	LOT N° 3 (sable très fin et argile) humidité initiale 15,10 p. 100.
Du 6 au 7 novembre	0,968	0,715
7 8 —	0,910	0,488
9 11 —	0,902	0,367
11 13 —	0,918	0,317
13 15 —	0,922	0,287
15 17 —	0,902	0,259
17 19 —	0,856	0,191
19 21 —	0,867	0,211
12 23 —	0,726	0,185
23 25 —	0,511	0,164
25 27 —	0,385	»

Le gros sable s'est desséché beaucoup plus que le sable très fin dans le même temps. Pendant les premiers jours il a évaporé presque autant qu'une surface d'eau.

L'examen de la répartition de l'eau dans les deux pots à la fin de l'expérience, examen pratiqué, comme il a été dit, en dosant l'humidité d'un certain nombre de tranches horizontales de la terre, a été des plus instructifs. Cette répartition est indiquée par les courbes ci-après, dont les ordonnées représentent les profondeurs et dont les abscisses représentent les taux d'eau pour 100 de terre sèche.

Si l'on suit la courbe n° 1 en partant de l'extrémité inférieure, on voit qu'elle s'éloigne peu de la direction d'une ordonnée jusqu'à ce qu'on arrive à la profondeur d'environ 40 millimètres. Entre les points extrêmes de l'arc considéré, le taux d'humidité ne varie guère que de 1 p. 100. Au commencement de l'expérience, l'humidité du gros sable était partout de 15,9 p. 100, et, à la fin, elle s'est abaissée entre 4,25 et 5,30 p. 100 dans la région dont il s'agit. Ainsi toutes les couches horizontales de cette région se sont desséchées parallèlement, presque également; ce qui prouve que la circulation de l'eau y était relativement facile.



Au contraire, la courbe n° 3 s'infléchit bien plus rapidement que la courbe n° 1. L'inégale dessiccation des couches, entre les limites indiquées, a été bien plus prononcée dans le pot n° 3. C'est que le transport de l'eau de bas en haut y était plus pénible. Aussi la matière s'y est-elle, au total, beaucoup moins desséchée.

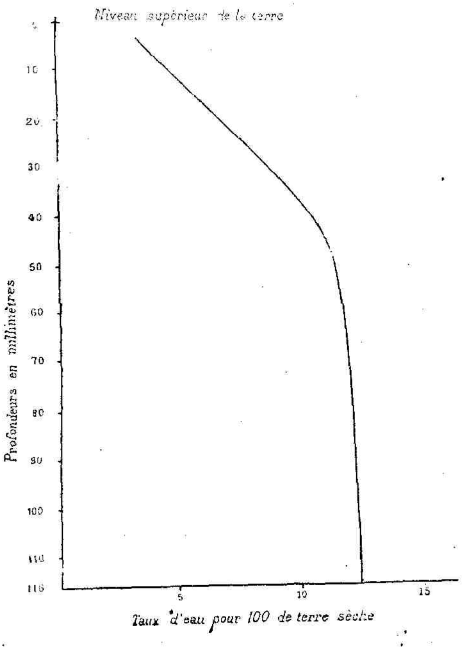
Cet exemple, comme plusieurs autres du même genre que je ne citerai pas pour abréger, montre bien que la finesse des éléments d'un sol est une cause de ralentissement pour la dessiccation, et cela parce qu'elle fait obstacle au *mouvement de l'eau vers la surface où l'évaporation a lieu.*

Dans la région qui correspond à la partie inférieure presque droite des cour-

bes. l'eau est certainement déplacée à l'état liquide. Au-dessus, on ne saurait dire si elle circule encore à cet état ou bien à l'état de vapeur.

III. Dans la masse argileuse n° 3 du présent exemple, la difficulté de la circulation de l'eau a été très grande, bien qu'il restât encore 14 p. 100 d'humidité au fond du pot à la fin de l'expérience. Si les éléments de la terre n'avaient pas été séparés par un tamisage, si l'on avait opéré sur la terre complète, il n'en aurait pas été ainsi. Dans de la terre de Boulogne employée en son état naturel, la circulation demeure aisée, dans les mêmes conditions, pendant bien plus longtemps.

On a laissé dessécher de la terre de Boulogne, dans les circonstances indiqués précédemment, jusqu'à ce que son humidité moyenne devînt égale à 9,87 p. 100. En déterminant la répartition de l'eau à la fin de l'expérience, on a trouvé la courbe ci-dessous :



Dans toute la région située au-dessous de la profondeur de 45 millimètres, *région dans laquelle l'humidité s'est maintenue jusqu'au bout supérieure à* 11 p. 100, la circulation de l'eau s'est opérée à la demande de l'évaporation, ainsi que le prouve la direction presque verticale de la courbe. Il n'en a plus été de même pour la région située au-dessus.

Les courbes précédentes, ainsi que beaucoup d'autres que j'ai obtenues, rendent manifeste un point intéressant, savoir l'abaissement très accusé du taux d'humidité près de la surface du sol. Il résulte de cet abaissement un ralentissement très sensible dans la dessiccation. La terre se recouvre, par le fait même qu'elle se dessèche, d'une sorte de croûte peu perméable qui lui permet de mieux conserver son approvisionnement d'eau. On s'explique, du reste, aisément comment se produit une telle croûte : tant que la circulation est assez facile pour faire face à l'évaporation, l'eau monte constamment jusqu'à la surface, la couche superficielle demeure assez humide pour permettre à l'eau de la traverser; mais dès que l'évaporation l'emporte sur l'apport de l'eau intérieure, la couche superficielle se dessèche, jusqu'au point où l'eau ne peut plus s'y mouvoir qu'avec une extrême lenteur. La formation de cette croûte, que tout le *monde a observée dans les champs, dépend à la fois de l'état du sol et de l'état* de l'atmosphère. Quand l'air extérieur détermine une active évaporation (air sec, chaud et agité), la croûte peut se produire alors que l'humidité de la terre est encore considérable. Au contraire, l'air étant calme et passablement humide, elle ne se forme pas, quand même l'humidité du sol est peu élevée. En définitive, c'est pour se défendre contre une rapide évaporation que la terre se recouvre d'une sorte de manteau protecteur.

IV. En dehors de la dimension des éléments, il y a plusieurs causes qui influent sur la dessiccation des sols. Je citerai quelques expériences qui montrent l'influence du degré d'humidité.

J'ai abandonné à la dessiccation, dans des pots semblables à ceux dont il a été question, huit lots d'une même terre (terre des Clos), ayant primitivement des taux d'humidité très différents. En comparant, comme précédemment, leurs pertes de poids aux pertes éprouvées par un vase plein d'eau, de même surface, placé à côté d'eux, j'ai obtenu les rapports suivants :

	A	B	C	D	E	F	G	H
HUMIDITÉ INITIALE P. 100	8,93	10,98	13,00	14,85	17,27	18,75	21,13	22,72
Du 13 au 15 *décembre.*	0,546	0,648	0,745	0, 54	0,819	0,805	0,842	0,856
15 17	0,279	0,323	0,393	0,565	0,703	0,787	0,784	0,872
17 19	0,214	0,257	0,343	0,390	0,519	0,712	0,789	0,867
19 21	0,178	0,236	0,290	0,303	0,424	0,607	0,777	0,857
21 23	*0,161*	*0,199*	*0,246*	*0,300*	*0,389*	*0,521*	*0,720*	*0,867*
23 25	0,142	0,171	0,228	0,284	0,384	0,507	0,578	0,735
. . . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Du 18 janvier au 1er févr.	0,052	0,085	0,113	0,125	0,117	0,131	0,145	0,168

Les quantités d'eau évaporées ont été d'autant plus grandes que la terre était plus humide.

Les cinq premiers chiffres de la colonne H sont sensiblement égaux ; les quatre premiers chiffres de la colonne G diffèrent peu les uns des autres, et de même les deux premiers chiffres de la colonne F. Cela signifie que la dessiccation a suivi une marche à peu près constante pendant dix jours pour le lot H, pendant huit jours pour le lot G, pendant quatre jours pour le lot F. Pendant ces durées, la circulation de l'eau intérieure a été facile et s'est faite à la demande de l'évaporation. Si l'on calcule, d'après les pesées, les taux d'humidité moyenne de chacun des lots H, G, F, après dix jours d'évaporation pour le premier, après huit jours pour le second et après quatre jours pour le troisième, on trouve qu'ils étaient tous les trois voisins de 15 p. 100. Ainsi la terre des Clos s'est desséchée, dans les conditions de l'expérience, d'une manière constante, c'est-à-dire a perdu des quantités d'eau proportionnelles au temps, tant que son humidité moyenne, variable d'ailleurs d'un pot à l'autre, a été supérieure à 15 p. 100. Il aurait été intéressant de sacrifier les trois lots H, G, F, chacun au moment où son humidité moyenne a atteint cette valeur de 15 p. 100 et de déterminer le taux d'humidité existant alors dans la région inférieure. Ce taux aurait représenté une limite à partir de laquelle la circulation de l'eau serait devenue très sensiblement plus difficile, toujours dans les conditions particulières de l'expérience.

Les autres chiffres du tableau montrent que, dès que l'humidité est descendue au-dessous de 15 p. 100, la dessiccation s'est ralentie assez rapidement.

Après les douze premiers jours, on a gratté la surface des pots sur une épaisseur de 1 ou 2 millimètres, et l'on a dosé l'humidité de ces couches superficielles. On a trouvé :

A	B	C	D	E	F	G	H
2,12 p. 100	2,25	2,46	2,78	3,00	3,98	5,79	6,81

La surface des pots était donc déjà passablement desséchée. Pour le pot H, l'évaporation était pourtant encore très active ; la tension de vapeur de l'eau à la surface d'une terre ayant 6,81 p. 100 d'humidité, est donc voisine de celle de l'eau contenue dans un vase.

En résumé, les expériences qui précèdent semblent mettre en évidence l'importance de deux des facteurs de la dessiccation des terres, la grosseur des éléments et le degré d'humidité, ces deux facteurs faisant sentir leur influence, non pas directement sur l'évaporation, mais sur le transport de l'eau intérieure vers la surface. Il ne faut pas perdre de vue, d'ailleurs, que l'activité de l'évaporation dépend étroitement des circonstances atmosphériques, température, état hygrométrique, renouvellement de l'air, circonstances qui exercent sur la dessiccation une action considérable.

DE LA NON-CONDENSATION DES GAZ PAR LES TERRES VÉGÉTALES

Il ne s'agit point ici de l'absorption de gaz que peuvent entraîner des réactions chimiques. Une telle absorption est manifeste dans certains cas. Suivant

les observations de Humboldt, les terres argileuses, la pierre lydienne, certains schistes, l'humus, sont capables de priver l'air de son oxygène ; les parois d'excavations taillées dans l'argile salifère des mines de Salzbourg absorbent ce gaz et rendent ainsi l'atmosphère confinée irrespirable et impropre à la combustion. M. Boussingault a vu de l'argile blanche, extraite du sol par une sonde, devenir très promptement bleue à l'air en prenant de l'oxygène : ce fait est, selon lui, attribuable à la suroxydation de l'oxyde de fer qui existe presque toujours dans les argiles, et qui s'y trouve au minimum d'oxydation, lorsqu'elles proviennent des profondeurs. Ce sont là des phénomènes chimiques qui n'ont pas lieu d'étonner.

Mais plusieurs savants ont admis, à l'exemple de Schübler, que la terre végétale pouvait, comme divers corps poreux, condenser les gaz, c'est-à-dire les réduire, par une action purement physique, à un volume plus petit. Ils se sont appuyés sur cette propriété pour expliquer l'énergie des combustions qui s'accomplissent dans le sol, et particulièrement le phénomène de la nitrification. J'ai cherché à savoir si l'on avait tort ou raison de prêter à la terre le pouvoir dont il s'agit. J'ai trouvé qu'elle ne l'avait à aucun degré.

La méthode que j'ai employée consiste à extraire la totalité des gaz que renferme une masse déterminée de terre, à remplir ensuite avec de l'eau les espaces vides et à comparer le volume de l'eau absorbée avec celui des gaz ramené à la pression et à la température de la terre.

On remplit de terre une carafe d'un demi-litre (fig. 22) ; on la ferme avec un bon bouchon de caoutchouc légèrement graissé. Le bouchon est traversé par un tube en T ; les deux extrémités *a* et *b* de ce tube sont effilées, la première est ouverte et l'autre fermée. Pour déterminer exactement la température des gaz contenus dans la carafe, on la porte dans une cave et on la plonge dans une terrine pleine d'eau. Après un jour d'attente, on peut être certain que le contenu de la carafe est en équilibre de température avec le milieu ambiant; un thermomètre placé dans l'eau de la terrine donne alors la température cherchée. On ferme le point *a* par un trait de chalumeau pendant que la carafe est dans l'eau ; on rapporte la carafe au laboratoire,

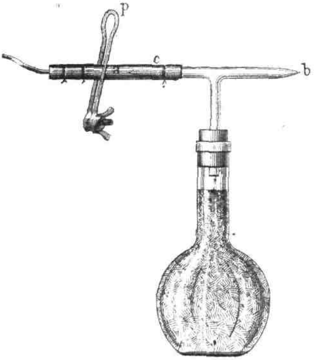


Fig. 22.

et l'on raccorde la pointe *a* avec une trompe à mercure au moyen d'un caoutchouc *c*. La trompe est mise en marche, et, le vide obtenu dans le conduit de raccord, une cloche graduée est placée sur la cuve à mercure au-dessus de l'orifice de dégagement; puis la pointe *a* est brisée sous le caoutchouc. Quand

tout le gaz est extrait de la carafe, on serre fortement le caoutchouc *c* avec une pince P.

On a préparé d'autre part un ballon plein d'eau bouillie et absolument exempt d'air (fig. 23). A cet effet, pendant l'ébullition du liquide, le col du ballon a été fermé avec un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, puis, tandis que la vapeur s'échappait abondamment par ce trou, on y a placé un obturateur en verre. La pointe *b* du tube en T est reliée par un caoutchouc avec un tube courbé F, qu'on a rempli d'eau bouillie. Veut-on mesurer le volume des vides existant dans la terre après l'extraction des gaz ; on débouche le ballon, on y plonge le tube F et l'on brise la pointe *b*. L'eau appelée par le vide dans la carafe y remplit tous les espaces primitivement occupés par l'air, compris le tube en T. Le ballon a été pesé avant d'être débouché ; il est pesé de nouveau avec ses accessoires après que l'eau a cessé de pénétrer dans la carafe. La perte de poids constatée donne le volume de l'eau introduite dans la carafe.

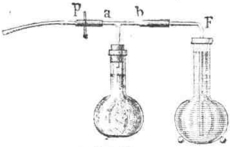


Fig. 23.

Les résultats obtenus ont besoin d'être légèrement corrigés. Si la terre est tout à fait sèche, il n'y a qu'une correction très simple à opérer. Le ballon a été pesé successivement exempt d'air intérieur puis contenant de l'air. Pour que la différence des deux pesées représente exactement le poids de l'eau sortie du ballon, il faut augmenter cette différence du poids de l'air qui a pénétré dans le ballon.

Supposons la terre humide. La même correction est d'abord à faire. Il convient ensuite de considérer que l'eau renfermée dans la terre tient en dissolution une certaine quantité d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique, que le vide fait dégager et qu'il faut déduire du volume total des gaz recueillis. Pour calculer cette quantité, il suffit de connaître le poids de l'eau en question (on détermine à cet effet l'humidité et le poids de la terre), les coefficients de solubilité des trois gaz et la composition de l'atmosphère confinée dans la carafe, composition qui s'obtient comme on va voir. Il y a enfin à tenir compte de ce que la terre contient des carbonates de chaux et de magnésie, qui ont la propriété d'absorber l'acide carbonique en présence de l'eau pour former des bicarbonates et de restituer ce gaz dans le vide. Il s'agit de savoir quelle est la quantité d'acide carbonique due à cette cause dans notre expérience. Lorsqu'on commence à extraire les gaz de la terre, on recueille à part, dans une petite cloche graduée, les premières bulles qui se dégagent. A ce moment, la décomposition des bicarbonates n'a pu encore souiller d'une manière appréciable l'atmosphère confinée. On a donc un échantillon fidèle de cette atmosphère ; on y dose l'acide carbonique. Si l'on détermine aussi cet acide dans le restant des gaz recueillis, la connaissance des deux taux obtenus permettra de calculer l'excès dû aux bicarbonates ; on retranchera cet excès du volume total.

Ces diverses corrections opérées, on trouve constamment que le volume de l'eau introduite dans la terre est égal au volume des gaz extraits ramené à

la température et à la pression qu'on a observées dans la cave. Donc la terre ne condense pas les gaz.

On constaterait peut-être une condensation appréciable, si la terre renfermait une forte proportion de débris de charbon. On sait, en effet, que ce corps a la propriété d'absorber les gaz. Si l'on calcine de la terre en vase clos, elle acquiert cette propriété; elle la doit alors à la présence du charbon qui s'est formé par la décomposition de la matière organique.

Les tableaux suivants présentent le résumé de quelques-unes de mes expériences. La plus grande différence obtenue pour la terre végétale entre le volume de l'atmosphère confinée dans la carafe et celui de l'eau introduite, n'a *pas atteint 1/600 de l'un de ces volumes ; et c'est tantôt le volume de l'air, tantôt* celui de l'eau qu'on trouve en excès.

En présence de tels résultats, on peut conclure qu'il n'y a point condensation *de gaz par la terre végétale*. L'expérience IV montre, d'ailleurs, à quelle condensation peut donner lieu le charbon fin provenant de la calcination du terreau en vase clos.

I

TERREAU DE JARDIN MÊLÉ DE TERRE MAIGRE

Poids de la terre.	427gr
Humidité.	10,4 p. 100
Par suite, eau contenue dans la terre.	44cc,4

Gaz de la carafe ramenés à la température de 8°,2 et à la pression de 753mm observées dans la cave.

	VOLUME des gaz recueillis.	ACIDE CARBONIQUE en excès *sur le taux 0,19 %* ou acide carbonique *provenant de* la décomposition des bicarbonates par le vide.	VOLUME des gaz *diminué* de l'acide carbonique *dégagé* par les bicarbonates.
Première portion des gaz extraits de la carafe, contenant 0,19 p. 100 d'acide carbonique.	38cc,71	.	38cc,71
Deuxième portion, gaz restant.	291 ,13	1cc,29	289 ,84
			328 ,55
Volume calculé *des gaz dissous* dans les 44cc,4 *d'eau de la terre, à déduire*. . . .			0 ,93
Volume réel de l'atmosphère gazeux de la carafe.			327 ,62

Eau introduite dans la carafe.

D'après la différence des pesées.	327cc,05
Correction due à l'air introduit dans le ballon entre les deux pesées. . .	0 ,94
Volume réel de l'eau introduite.	327 ,99

Excès du volume de l'eau introduite sur le volume de l'atmosphère confinée dans la carafe 0cc,37

II

TERRE DE BOULOGNE-SUR-SEINE

Poids de la terre. 526gr,5
Humidité. . . . . 16,45 p. 100
Par suite, eau contenue dans la terre 86cc,6

Gaz de la carafe ramenés à la température de 8°,9 et à la pression de 756mm,8 observées à la cave.

	VOLUME des gaz recueillis.	ACIDE CARBONIQUE en excès sur le taux 0,42 % ou acide carbonique provenant de la décomposition des bicarbonates par le vide.	VOLUME des gaz diminué de l'acide carbonique dégagé par les bicarbonates.
	c. c.	c. c.	c. c.
Première portion des gaz extraits de la carafe, contenant 0,42 p. 100 d'acide carbonique. . . .	42,21	»	42,21
Deuxième portion (1) gaz restant.	244,27	2,90	241,37
Troisième portion (1) gaz restant.	9,33	8,48	0,85
			284,43
Volume calculé des gaz dissous dans les 86cc,6 d'eau de la terre, à déduire. . .			1,80
Volume réel de l'atmosphère gazeuse de la carafe			282,63

Eau introduite dans la carafe.

D'après la différence des pesées. 282cc,10
Correction due à l'air introduit dans le ballon entre les deux pesées. . . . 0 ,78

Volume réel de l'eau introduite . . . . 282 ,88

Excès du volume de l'eau introduite sur le volume de l'atmosphère confinée dans la carafe, 0cc,25.

---

(1) On a recueilli les dernières traces des gaz de la carafe dans une petite cloche spéciale, en faisant fonctionner la trompe pendant très longtemps. On a obtenu ainsi quelques centimètres cubes de gaz très riches en acide carbonique ; c'est la troisième portion qui figure dans le tableau. La décomposition des bicarbonates, qui a fourni cet acide, ne s'achève d'une manière complète que lentement.

III

TERRE DE BOULOGNE-SUR-SEINE

Poids de la terre. 591gr
Humidité . . . . 4,25 p. 100
Par suite, eau contenue dans la terre 25cc,1

Gaz de la carafe ramenés à la température de 8°,4 et à la pression de 758mm, observées à la cave.

	VOLUME des gaz recueillis	ACIDE CARBONIQUE en excès sur le taux 0,15 °/o ou acide carbonique provenant de la décomposition des bicarbonates par le vide.	VOLUME des gaz diminué de l'acide carbonique dégagé par les bicarbonates.
	c. c.	c. c.	c. c.
Première portion des gaz extraits de la carafe, contenant 0,15 p. 100 d'acide carbonique	42,86	»	42,86
Deuxième portion (1) gaz restant	249,64	0,05	249,59
Troisième portion (1) gaz restant	3,88	1,78	2,10
			294.55
Volume calculé des gaz dissous dans le 25cc,1 d'eau de la terre, à déduire . . .			0,50
Volume réel de l'atmosphère gazeuse de la carafe			294,05

Eau introduite dans la carafe.

D'après la différence des pesées. 292cc,8
Correction due à l'air introduit dans le ballon entre les deux pesées . . . . 0 ,8

Volume réel de l'eau introduite . . . . 293 ,6

Excès du volume de l'atmosphère confinée dans la carafe sur le volume de l'eau introduite 0cc,45.

(1) Même observation que pour le tableau II.

NOTA. Quand la terre a une humidité très faible, on ne peut plus admettre, pour les calculs, que l'atmosphère confinée dans la carafe est saturée de vapeur d'eau. J'ai déterminé directement par l'expérience la tension de la vapeur d'eau s'exerçant alors dans l'atmosphère confinée. A cet effet, j'ai fait passer un grand volume d'air sur de la terre semblable en tous points à celle de la carafe, et j'ai recueilli ensuite dans un tube desséchant l'eau dont s'était chargé cet air. Du poids de cette eau, j'ai déduit la tension cherchée. J'ai trouvé que lorsque l'humidité de la terre est de 4,25 p. 100, la tension de la vapeur d'eau est réduite aux $\frac{79}{100}$ de la tension maxima correspondant à la température de la terre.

IV

TERREAU DE JARDIN, TAMISÉ ET CALCINÉ EN VASE CLOS

Après la calcination, le terreau a été étalé et exposé à l'air pendant plusieurs heures.
Poids du terreau, 420 grammes.

Gaz de la carafe ramenés à la température de 9° et à la pression de 760^{mm},9 observées dans la cave.

	VOLUME des gaz recueillis.	ACIDE CARBONIQUE en excès sur le taux 0,11 °/o ou acide carbonique provenant de la décomposition des bicarbonates par le vide.	VOLUME des gaz diminué de l'acide carbonique dégagé par les bicarbonates.
Première portion des gaz extraits de la carafe, contenant 0,11 p. 100 d'acide carbonique	c. c. 43,25	c. c. »	c. c. 43,23
Deuxième portion (1) gaz restant.	436,18	0,83	435,35
Troisième portion (1) gaz restant.	15,65	1,25	14,40
Volume de l'atmosphère gazeuse de la carafe			492,98

Eau introduite dans la carafe.

D'après la différence des pesées . . . . 375^{cc},20
Correction due à l'air introduit dans le ballon entre les deux pesées . . . . 0 ,88
376,08

Excès du volume de l'atmosphère gazeuse contenue dans la carafe sur l'eau introduite, 116^{cc},90

COHÉSION, ADHÉRENCE ET RETRAIT DE LA TERRE VÉGÉTALE

Si peu qu'elles renferment d'argile ou d'humates, les terres gardent quelque cohésion après qu'elles ont été mouillées, puis séchées. Schübler évaluait cette faculté de la manière suivante : il pétrissait les terres avec de l'eau, façonnait la pâte obtenue en prismes moulés dans une même forme, desséchait complètement ces prismes, et, appuyant leurs extrémités sur des supports fixes, les soumettait à l'effort de poids de plus en plus grands suspendus en leur milieu (fig. 24). Le poids qui déterminait la rupture d'un prisme mesurait la cohésion de la terre. On prenait pour ce poids la moyenne d'un grand nombre d'expériences. C'est là un procédé défectueux. La moindre fissure, le moindre gravier déterminent dans le prisme

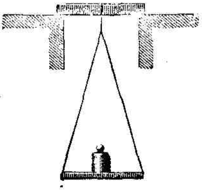


Fig. 24.

(1) Même observation que précédemment.

un affaiblissement considérable. De plus la terre est bien plus tassée dans l'expérience que dans l'état naturel. Les expériences de Schübler donnent les éléments d'une comparaison grossière des terres entre elles, mais nullement des mesures exactes.

Schübler a aussi déterminé l'adhérence des terres humides aux instruments aratoires. Il appliquait sur les terres, imbibées au maximum suivant sa méthode, un disque de bois ou de fer suspendu à l'une des extrémités du fléau d'une balance, et cherchait le poids dont il fallait charger l'autre extrémité pour séparer le disque des terres. L'argile pure lui donnait la plus grande adhérence, les sables siliceux et calcaires une adhérence nulle.

L'invention du dynamomètre a fait perdre à ces expériences toute utilité. En effet, la connaissance de la cohésion et de l'adhérence d'une terre offre surtout de l'intérêt en vue du labour. Les procédés de Schübler, appliqués à des échantillons de divers sols, permettent tout au plus d'avancer que l'un est plus ou moins facile à travailler que les autres. Le dynamomètre mesure directement et avec précision l'effort de traction nécessaire au labourage. Ici encore les essais de laboratoire sont insuffisants, et les recherches doivent être exécutées au champ même.

Il y a des terres sableuses à éléments très fins, contenant peu de ciments, argiles ou humates, qui par la dessiccation prennent une dureté assez grande. On pourrait les croire très argileuses. Mais ce n'est pas tant à la présence de l'argile qu'à la ténuité de leurs éléments qu'elles doivent leur cohésion. A proportion égale d'argile ou d'humates, les terres durcissent d'autant plus en séchant, qu'elles sont plus fines. Le fait pourrait s'expliquer par cette considération que la cohésion est produite par une sorte de soudure entre les éléments de la terre et que, sur une section d'une étendue déterminée, le nombre de soudures croît avec celui des éléments. On se rappelle, d'ailleurs, des expériences dont nous avons parlé, consistant à façonner des objets avec du sable fin et une dissolution étendue d'un colloïde et à constater qu'après dessiccation ces objets ont pris de la dureté. Dans ces expériences, on reconnaît que plus le sable employé est fin, plus les objets durcissent. En définitive, les terres dont il s'agit présentent d'assez graves inconvénients. Pleut-il, elles se mettent en boue; fait-il sec, elles deviennent dures.

En se desséchant, la terre diminue sensiblement de volume; elle durcit et se fendille. Il résulte de là un inconvénient assez grave; les jeunes racines des plantes peuvent être rompues. Schübler appréciait le retrait d'une terre en mesurant la diminution de longueur subie à la suite de la dessiccation par un prisme façonné comme nous l'avons dit. Il n'obtenait ainsi qu'un classement de terres.

QUANTITÉS DE CHALEUR EMMAGASINÉES PAR LA TERRE VÉGÉTALE

Une certaine quantité de chaleur est nécessaire à l'accomplissement des phénomènes de la végétation. Cette quantité varie, d'ailleurs, beaucoup avec les diverses plantes; chacun sait, en effet, que telle plante qui prospère dans les climats chauds ou tempérés, ne vit pas dans les climats froids.

La chaleur que reçoit la terre végétale est presque exclusivement empruntée à une seule source, le soleil. La combustion du fumier et des matières organiques, il est facile de le montrer, ne peut produire qu'un échauffement bien moins sensible qu'on ne le croit généralement. Considérons un hectare de terre sur lequel on a répandu 30,000 kilogrammes de fumier. Le poids sec de cet engrais est d'environ 6,000 kilogrammes, lesquels renferment 2,130 kilogrammes de carbone si l'on admet pour la proportion de cet élément le chiffre de 35,5 p. 100 donnée par M. Boussingault. Ces 2,130 kilogrammes de carbone dégagent, en brûlant dans l'année, 16 millions de calories, ce qui correspond à 5 calories par jour et par mètre carré. Supposons que les effets de cette production de chaleur ne s'étendent qu'à une couche de 10 centimètres d'épaisseur, soit à 250 kilogrammes de terre. La chaleur spécifique de la terre étant prise égale à 0^{c},2, il résultera finalement de la combustion du fumier une élévation quotidienne de 1/10 de degré pour la température de la terre. Comparé à ce que fournit le soleil, ce chiffre est insignifiant. L'efficacité du fumier n'est réelle que si on l'emploie en grande abondance, comme dans les couches chaudes des jardiniers.

La quantité de chaleur emmagasinée et conservée par un sol dépend de conditions multiples, savoir : en ce qui concerne le sol lui-même, son pouvoir absorbant, sa conductibilité, son état d'humidité, sa coloration ; en ce qui concerne l'intensité de l'action du soleil, l'obliquité des rayons, la durée des jours, l'état du ciel; enfin l'orientation du terrain et la température de l'air.

L'état d'humidité de la terre et sa coloration exercent une influence particulièrement importante. Entre deux lots d'une même terre exposés au soleil, l'un sec, l'autre humide, Schübler a trouvé une différence de température de 8 degrés dans la couche superficielle; le lot humide était à 27 degrés quand l'autre était à 35 degrés. Cette différence est due au refroidissement par l'évaporation. Elle n'est aussi prononcée que si l'on opère comparativement sur une terre humide et sur une autre complètement sèche. Entre deux terres humides, renfermant des quantités d'eau très différentes, on n'observera pas un grand écart.

Si l'on expose au soleil deux lots semblables d'une terre de couleur très claire, ils prennent la même température. Vient-on à répandre sur l'un d'eux une couche mince de noir de fumée, sa température s'élève aussitôt de 7 à 8 degrés. Pour obtenir des colorations variées, on remplace le noir de fumée par l'oxyde de fer, le minium, etc. Dans chaque cas, on observe un accroissement particulier de température. La végétation sur les terres blanches doit donc être, toutes choses égales d'ailleurs, plus tardive que sur les terres colorées; c'est ce qu'on a depuis longtemps remarqué. Les raisins noirs ont besoin, pour arriver à maturité, de plus de chaleur que les raisins blancs ; aussi est-ce une pratique répandue dans la Touraine, pays voisin de la limite de culture de la vigne, de réserver les terres les plus colorées pour les ceps à raisin noir.

L'influence des autres conditions énoncées plus haut sur les effets des rayons solaires est tellement notoire qu'il est inutile d'y insister. Chacun sait, par exemple, l'importance de l'angle incident de ces rayons et celle de la durée des jours. C'est parce que les rayons sont perpendiculaires au sol au milieu du jour que la température est plus élevée à l'équateur; c'est parce que les jours sont

très longs en été qu'on peut cultiver du blé dans certaines parties de la Suède, malgré l'obliquité des rayons du soleil.

CIRCONSTANCES QUI MODIFIENT LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SOLS

Les propriétés physiques de la terre végétale, définies et déterminées comme on vient de le voir, n'ont rien d'absolu dans leurs effets. Bien des circonstances *tenant au climat, à la nature du sous-sol, à la situation orographique, modifient* profondément les avantages ou les inconvénients de ces propriétés.

Ainsi telle terre qui se ressuie lentement et garde longtemps l'eau qu'elle a reçue, pourra être mauvaise dans un pays pluvieux comme l'Angleterre, et précieuse dans un pays sec comme la Provence; elle sera, tout au moins, propre à *des cultures très différentes dans les deux pays. Une terre argileuse* demeurera longtemps trop humide pour être travaillée si elle est placée sur un sous-sol imperméable, et les labours seront par là retardés; elle s'égouttera suffisamment sur du sable ou du gravier. Qu'on suppose les eaux pluviales retenues par une couche imperméable s'étendant à une faible profondeur; ce pourra être une condition très défavorable pour une terre forte et très propice pour une terre légère, qui autrement serait exposée à manquer d'eau.

Il ne suffit pas, d'ailleurs, qu'une terre soit sur un sous-sol perméable pour être *à l'abri d'une excessive humidité; il faut encore que l'eau puisse s'écouler con*venablement dans ce sous-sol. Il arrive souvent que l'écoulement ne peut se faire suivant la verticale; il faut que l'eau s'échappe latéralement. Or les terrains les plus perméables offrent à cet écoulement latéral une résistance fort appréciable dont parfois on ne se rend pas assez compte et qui, si la pente n'est pas *assez prononcée, peut exhausser la nappe d'eau dans les parties les plus* éloignées du thalweg au point de noyer la couche arable. Ce fait s'est produit dans les irrigations établies récemment sur la presqu'île de Gennevilliers, près Paris. Des quantités considérables d'eau d'égout ont été répandues en cet endroit. On avait compté sur l'extrême perméabilité du sous-sol, qui est constitué par du gravier, pour favoriser l'écoulement souterrain de ces eaux vers la Seine. Mais à quelques kilomètres du fleuve la nappe est remontée au niveau du sol, et il a fallu drainer à grand frais une immense surface de terrain pour *faire disparaître cet inconvénient* qui, d'ailleurs, ne se serait pas produit si le terrain avait présenté une inclinaison convenable. On voit par là combien les pentes naturelles peuvent modifier les propriétés de la terre végétale.

L'orientation, au point de vue des effets de la chaleur solaire, n'a pas moins d'importance. En général, dans les climats tempérés, la situation au midi est *favorable aux végétaux qui réclament beaucoup de chaleur. Certaines exposi*tions donnent lieu à des phénomènes intéressants, qui semblent anormaux. Ainsi dans les pays froids, dans les parties élevées de la Suisse et en Ecosse, on a remarqué que les terrains inclinés vers le nord, quand la pente n'est pas trop abrupte, sont les plus productifs. On explique ce fait par la fréquence ou la rapidité des dégels qui ont lieu sur les versants méridionaux. Dans ces pays, les plantes sont couvertes de givre presque chaque matin pendant une partie

de l'année ; du côté du midi, elles sont soumises à un brusque dégel dès l'apparition du soleil ; cette condition est un grave inconvénient auquel échappe le versant nord.

En définitive, les propriétés physiques des sols ont une très grande importance, mais une importance relative subordonnée à des conditions variées de l'ordre de celles qu'on vient de voir. Chacune d'elles peut être précieuse dans certains cas, inutile dans d'autres. Il faut nécessairement les étudier sur place dans chaque cas particulier pour les apprécier à leur juste valeur.

IV. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES SOLS

En même temps que les phénomènes physiques dont il vient d'être parlé, s'accomplissent dans les sols des phénomènes chimiques très importants, qui ont pour résultat de préparer des éléments minéraux destinés à la nutrition des plantes. A chaque sorte de ces phénomènes chimiques correspond une propriété du sol, variable dans ses effets selon la constitution du sol même et les conditions où il se trouve. Ce sont ces propriétés que nous allons passer en revue.

Nous étudierons les questions suivantes : La décomposition lente des minéraux, qui met en liberté des substances utiles aux végétaux ; le pouvoir absorbant des sols, c'est-à-dire leur faculté de retenir et d'emmagasiner certains principes fertilisants malgré l'action dissolvante des eaux ; la composition des dissolutions souterraines et l'évaluation des pertes qu'elles font subir à la terre végétale ; les atmosphères confinées ; la dissolution du carbonate de chaux à la faveur de l'acide carbonique ; la combustion de la matière organique dans le sol et dans le sous-sol ; la nitrification ou transformation de l'azote organique en nitrates immédiatement assimilables.

DÉCOMPOSITION DES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DES SOLS

Sous l'influence de plusieurs causes naturelles, les roches ont subi et subissent encore une destruction progressive. Parmi ces causes, les unes sont purement physiques et ne produisent qu'une simple désagrégation, telles sont l'action de l'eau due aux alternatives de gel et de dégel et celle des frottements éprouvés dans les torrents et les fleuves ; les autres sont des causes chimiques, ayant pour principaux agents l'eau, l'acide carbonique, l'oxygène, et entrainant des modifications dans la composition des minéraux. Les débris formés dans ces circonstances constituent les terrains agricoles. Mais la destruction ne s'arrête pas là ; elle se poursuit sur ces débris mêmes ; elle met ainsi, comme on va le voir, à la disposition des plantes des principes fertilisants qui autrement demeureraient pour elles sans utilité.

La plupart des roches sont sensibles aux influences atmosphériques. Les roches silicatées, consistant en silice unie à la potasse, à la soude, à la chaux, à la magnésie, à l'alumine, au fer, sont attaquées par l'acide carbonique. Celui-ci s'empare de leurs bases laissant de la silice à l'état libre. Seul le silicate d'alumine demeure intact; en s'hydratant, il forme l'argile. Les carbonates solubles qui ont pris naissance, le carbonate de chaux lui-même, lequel se dissout à la faveur de l'acide carbonique, passent dans les eaux du sol en même temps qu'une partie de la silice qui, sortant de combinaison, est soluble. Le fer reste avec l'alumine.

Le granit subit une altération de ce genre. Des trois minéraux qui le composent, le quartz seul n'est pas attaqué ; le feldspath et le mica perdent leur état cristallin, deviennent terreux et friables, et se transforment en argile kaolinique. Mais il y a des fragments de granit qui résistent à la décomposition ; on est obligé de les séparer par lévigation quand on traite de l'argile kaolinique pour avoir du kaolin pur. Il y a même des granits de grandes dimensions qui tout entiers résistent aux agents atmosphériques. Tels sont ceux qui constituent certains monuments antiques, les obélisques égyptiens par exemple, dont les arêtes taillées depuis plus de 3,000 ans sont aussi vives qu'au premier jour.

L'amphibole et le pyroxène, silicates de fer, de chaux et de magnésie, s'altèrent comme le granit. Dans ces minéraux, le protoxyde de fer passe au maximum d'oxydation.

Les roches calcaires, en présence de l'acide carbonique, se dissolvent lentement dans l'eau en donnant du bicarbonate de chaux. Les dissolutions calcaires ainsi formées jouent un rôle considérable dans les sols. Qu'il suffise de rappeler leur influence sur la coagulation de l'argile, la formation de l'humate de chaux, le maintien de l'ameublissement, la nitrification, la nutrition végétale. Il peut arriver, ainsi qu'on l'a déjà dit, que le carbonate de chaux du calcaire soit éliminé en totalité; il reste alors comme résidu des substances souvent riches en principes fertilisants.

La dissolution de chaux caustique produite dans les sols à la suite des chaulages est capable de concourir à la décomposition des éléments minéraux ; elle rend leur potasse et leur silice susceptibles d'être dissoutes. Elle modifie aussi la constitution de l'argile. Si l'on abandonne dans un flacon bouché un mélange intime de chaux en poudre et d'argile additionné d'un peu d'eau, on constate après quelques semaines qu'il a perdu sa réaction alcaline et en grande partie sa plasticité. Il s'est fait un silicate double d'alumine et de chaux. Dès lors la potasse, retenue d'abord en combinaison, est devenue libre et immédiatement assimilable.

L'acide phosphorique est diffusé en petite quantité dans presque toutes les roches. Les diverses actions chimiques qui ont pour effet de décomposer les éléments minéraux des sols, mettent à nu les combinaisons où il est engagé, notamment le phosphate de chaux.

On voit donc que la décomposition de ces éléments minéraux fait passer à l'état soluble ou tout au moins dégage des roches qui les tiennent enfermés, des principes tels que potasse, chaux, magnésie, silice, acide phosphorique, qui sont des aliments des plantes, et les rend ainsi plus facilement utilisables. Cette

sorte de mise en liberté est assurément fort lente. Elle ne fournit pas, en général, la totalité des principes nécessaires aux récoltes. Mais il n'est pas rare qu'elle suffise à faire face à la consommation d'un ou de plusieurs de ces principes. On connaît, par exemple, des terres qui donnent du blé depuis de longues années sans qu'on ait à se préoccuper de leur restituer de la potasse ou de l'acide phosphorique.

POUVOIR ABSORBANT DE LA TERRE VÉGÉTALE A L'ÉGARD DES PRINCIPES FERTILISANTS

M. Huxtable et M. S. Thompson découvrirent, en 1848, une propriété nouvelle de la terre végétale, celle de fixer certains principes fertilisants. M. Huxtable constata qu'en filtrant du purin sur de la terre, on obtient un liquide incolore, dépourvu de mauvaise odeur. M. Thompson reconnut, à la même époque, que la terre a la curieuse faculté de retenir à l'état insoluble l'ammoniaque d'une dissolution ammoniacale alcaline ou même d'une dissolution d'un sel tel que chlorhydrate, sulfate ou nitrate d'ammoniaque. M. Th. Way entreprit bientôt sur ce sujet une série de belles recherches ; il trouva que le pouvoir absorbant des terres ne s'exerce pas seulement à l'égard de l'ammoniaque, mais à l'égard de toutes les bases alcalines et terreuses nécessaires aux végétaux. Nous rendrons compte de son procédé d'expérience et de ses résultats. Mais remarquons dès maintenant l'importance des faits qui viennent d'être signalés. Le sol n'est plus seulement le laboratoire où se forment des principes fertilisants et où ils sont préparés sous la forme qui convient pour leur assimilation ; il nous apparaît encore comme un magasin où ils s'accumulent et sont mis en réserve.

Quel est le mécanisme de cette fixation ? Il semble qu'on soit ici en présence de phénomènes analogues à ceux de la teinture. Lorsque certaines fibres textiles sont plongées dans une matière colorante, elles s'en imprègnent si bien qu'elles résistent ensuite à des lavages prolongés sans s'en dépouiller. M. Chevreul a attribué cette résistance à une affinité capillaire qui s'exercerait entre la fibre et la couleur. C'est là une expression qui rend bien compte du fait sans prétendre l'expliquer. Dans bien des cas, la teinture n'est pas obtenue par une simple immersion ; la fibre ne peut fixer directement la matière colorante ; elle n'en devient capable qu'après avoir été imprégnée d'une substance spéciale qu'on appelle mordant et qui est comme un agent intermédiaire, ayant à la fois de l'affinité pour la fibre et pour la couleur et pouvant, par suite, retenir celle-ci sur celle-là.

L'affinité capillaire entre en jeu dans bien des circonstances. Ainsi le noir animal retient la matière colorante des liqueurs organiques, ce qui fait qu'on l'emploie, en particulier, pour décolorer les jus sucrés extraits de la betterave ; il se charge aussi de substances salines solubles empruntées aux dissolutions avec lesquelles il entre en contact. Le verre et bien d'autres corps condensent l'humidité de l'air. Un grand nombre de précipités chimiques, plus ou moins gélatineux, l'alumine, l'oxyde de fer, les sulfures hydratés, entraînent avec eux des proportions notables des sels dissous dans les liqueurs où ils prennent nais-

sance. Tous ces phénomènes sont attribuables à des attractions exercées par les surfaces des corps.

Le pouvoir absorbant du sol à l'égard des principes fertilisants paraît appartenir à cet ordre de phénomènes. Il a pour conséquence immédiate un fait que les agriculteurs ont depuis longtemps observé et dont ils ont su tenir compte bien avant d'en avoir la cause : quand une terre a été cultivée un certain temps sans recevoir d'engrais, il faut lui en fournir pendant plusieurs années consécutives pour que les récoltes commencent à en ressentir les effets, et inversement, quand une terre a été fumée régulièrement pendant longtemps, elle peut fournir plusieurs récoltes satisfaisantes sans être fumée de nouveau. On connaît ces observations de longue date. Aussi les fermiers ont-ils toujours eu coutume de s'abstenir de frais de fumure dans les dernières années de leurs baux, sachant bien que la terre leur rapporterait malgré cela, et leurs successeurs ont-ils dû dépenser beaucoup d'engrais pendant les premières années de leur exploitation sans en retirer d'abord tous les avantages. Nous en voyons maintenant la raison. La terre a pour les principes fertilisants une avidité qu'elle tend à satisfaire tout d'abord; elle abandonne aux plantes une part d'autant moindre qu'elle est elle-même plus loin de la saturation.

M. Way a le premier exécuté sur cette question des expériences de mesure. Sa méthode consistait à agiter dans un flacon un poids connu de terre avec un volume également connu d'une dissolution titrée d'un principe fertilisant. On laissait ensuite reposer la dissolution; on décantait une fraction du liquide clair et l'on en déterminait de nouveau le titre. De là se déduisait le poids du principe fertilisant qui avait été fixé. Les résultats de telles expériences varient beaucoup suivant la nature de la terre et celle du principe dissous et suivant le titre et le volume des liqueurs. On conçoit que ce volume ait une influence; la terre et l'eau ont chacune pour un principe donné des affinités particulières en vertu desquelles elles se le partagent. Supposons qu'un litre d'une dissolution à 1/1000 d'une substance ayant été mis en contact avec 500 grammes de terre, le partage se soit fait dans certaines proportions. Qu'on vienne à ajouter un second litre de la même dissolution à 1/1000; l'équilibre précédemment établi ne pourra subsister; l'addition faite élèvera, en effet, le titre de la liqueur, puisque celle-ci s'était appauvrie; par suite la terre prendra une nouvelle quantité du principe dissous. L'absorption par la terre dépend donc du volume de liquide employé, du moins tant que la terre n'est pas saturée.

L'affinité de la terre pour les principes fertilisants est très énergique, mais elle est facilement satisfaite, c'est-à-dire qu'une petite quantité de ces principes suffit pour saturer la terre; au contraire, l'affinité de l'eau est faible, mais sa capacité est grande, c'est-à-dire qu'il faut un poids considérable d'un principe pour la saturer. Ces propriétés règlent la manière dont se fait le partage des principes fertilisants entre la terre et l'eau.

La proportion des principes absorbés ne dépasse guère 2 ou 3 millièmes du poids de la terre. Quoique faible, cette proportion est plus que suffisante pour subvenir aux besoins de nombreuses récoltes. En supposant, en effet, qu'un hectare de terre arable pèse 3.000.000 kilogrammes, on voit que cet hectare, une fois saturé de potasse, par exemple, à raison de 1 millième seulement, ren-

fermera 3.000 kilogrammes d'alcali, soit trente fois ce que consomme annuellement le tabac, plante éminemment avide de potasse.

Entre des terres de même composition, jouissant à un degré égal du pouvoir absorbant, on peut constater de grandes différences quant à l'absorption des principes fertilisants. Cela tient à ce que la manière dont chacune se comporte en présence des dissolutions de ces principes, dépend de son approvisionnement préalable. En général, on trouve que le pouvoir absorbant est presque nul pour la soude et la chaux et qu'il est beaucoup plus grand pour la potasse et l'ammoniaque. Le sol est, en effet, incessamment dépouillé de ces deux dernières bases, et, par suite, toujours apte à en fixer de nouvelles quantités ; toutes les plantes lui prennent de la potasse, ce qui justifie le nom d'alcali végétal qu'ont donné à cette base les anciens chimistes ; quant à l'ammoniaque, elle disparaît rapidement par le fait de la nitrification. Mais la soude ne passe dans les végétaux qu'en faible proportion, et la chaux surabonde presque toujours dans les sols ; aussi la terre végétale est-elle ordinairement saturée de ces deux bases, c'est-à-dire impropre à les absorber.

Lorsque la dissolution employée dans les expériences de M. Way renfermait un sel à base alcaline, tels que nitrate, chlorure, sulfate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, la base seule de ce sel était fixée ; l'acide ne l'était pas. Une condition est nécessaire à la fixation de la base, c'est la présence de calcaire dans la terre en expérience. Un double échange a lieu dans ces circontances l'alcali passe à l'état de carbonate et est alors retenu comme s'il était libre. Mais si l'on dépouille une terre de toute trace de chaux par un lavage préalable à l'acide chlorhydrique, les dissolutions de sels alcalins la traversent ensuite sans s'affaiblir. L'affinité capillaire ne va pas jusqu'à séparer un alcali d'un acide fort et ne s'exerce pas, d'ailleurs, à l'égard des combinaisons salines autres que les carbonates. La magnésie peut remplacer la chaux dans ces réactions.

Les acides, on vient de le dire, ne sont pas, en général, retenus par le pouvoir absorbant. Ainsi l'acide nitrique, principe fertilisant très important, n'est pas conservé au sol. Il n'en est pas de même de l'acide phosphorique ; mais sa fixation paraît être indépendante du pouvoir absorbant et résulter de ce qu'il forme dans le sol des combinaisons insolubles. Voici des expériences de M. P. Thénard qui sont fort instructives à cet égard.

On dissout du phosphate tribasique de chaux dans de l'eau chargée d'acide carbonique; on verse la dissolution dans un flacon contenant du sesquioxyde de fer ou de l'alumine obtenus à l'état de précipités chimiques, et l'on agite. En quelques instants, la liqueur s'est complètement dépouillée d'acide phosphorique. Celui-ci s'est fixé en totalité sur le fer ou l'alumine, entraînant avec lui de la chaux et donnant lieu à un composé absolument insoluble. Si l'on filtre la liqueur et qu'on l'essaie avec le réactif molybdique, on n'y observe aucun trouble. L'expérience se fait bien aussi avec du phosphate de soude ou de potasse. Les sols renferment toujours assez de fer ou d'alumine pour insolubiliser l'acide phosphorique. C'est pourquoi cet acide y demeure.

M. Way a été conduit par ses expériences aux conclusions suivantes. La terre végétale fixe les principes fertilisants les plus importants, à l'exception des

nitrates. La nature des acides qui entrent dans les sels alcalins solubles employés comme engrais, est indifférente; pourvu que le sol contienne du carbonate de chaux, les bases sont fixées. Le sel qui fournira au plus bas prix l'alcali qu'on veut introduire, sera celui auquel il faudra donner la préférence. Les engrais doivent être répandus le plus régulièrement possible, si l'on veut obtenir une végétation partout uniforme, car les substances fertilisantes ne sauraient, en raison de l'état insoluble sous lequel elles sont fixées, se disséminer par voie de diffusion.

On peut employer de fortes fumures, sans qu'il y ait à craindre les pertes par les eaux souterraines; car une bonne terre retient soixante fois autant de principes fertilisants qu'on lui en donne normalement chaque année avec l'engrais. Mais, à cet égard, il est essentiel de faire observer que l'azote de l'ammoniaque nitrifie rapidement et que les nitrates produits échappant au pouvoir absorbant peuvent être emportés par les eaux d'infiltration. Ainsi il ne faudrait pas compter que le sulfate d'ammoniaque, engrais azoté fort en usage, cédant son ammoniaque au sol, cette base sera fixée et conservée pendant longtemps ; elle nitrifiera et deviendra susceptible d'être entraînée par les eaux. De là l'utilité de ne mettre en œuvre les sels ammoniacaux qu'au moment où la végétation peut les utiliser sans retard.

Liebig reprit les travaux de M. Way et les vulgarisa. Il étudia particulièrement l'absorption de la silice des silicates alcalins et reconnut qu'elle varie en raison inverse de la quantité des substances organiques contenues dans le sol. Ces substances sont généralement acides, et en saturant pour la majeure partie les bases terreuses, telles que la chaux et la magnésie, elles présentent un obstacle à la fixation de la silice. Ainsi une terre de forêt, riche en humus, ne retenait par kilogramme que $0^{gr},015$ de silice d'une dissolution de silicate de potasse à 1/1000. Après addition de chaux jusqu'à réaction alcaline, elle en retenait plus de 3 grammes. Liebig considéra surtout le pouvoir absorbant au point de vue de la théorie de la nutrition des plantes. Il arriva aux mêmes conclusions que M. Way, c'est-à-dire que les engrais sont présentés aux plantes sous une forme spéciale, et qu'en raison de l'insolubilité des composés formés, les racines doivent avoir la faculté d'assimiler les substances fertilisantes malgré cet état.

L'importance, au point de vue agricole, de la question qui nous occupe, a engagé M. Brustlein à répéter et à étendre les expériences qu'on vient de voir La rapidité et l'exactitude avec lesquelles on dosait l'ammoniaque par le procédé de M. Boussingault, le rôle considérable de cet alcali comme agent fertilisant, enfin l'identité de ses réactions avec celles des autres bases dans le sol, déterminèrent M. Brustlein à opérer exclusivement sur l'ammoniaque et ses sels. Les terres, au nombre de trois, dont il fit usage, possédaient des caractères physiques très différents. On introduisait 50 grammes de terre avec 100 centimètres cubes de la dissolution ammoniacale dans un flacon qu'on bouchait, puis qu'on agitait. Quand la terre était déposée, on enlevait avec une pipette graduée 50 centimètres cubes du liquide éclairci pour y doser l'ammoniaque. On connaissait ainsi l'ammoniaque restée en dissolution et, par suite, ce que la terre en avait pris.

Quoiqu'on eut soin d'opérer toujours dans des conditions identiques, il y eut

pour la même terre, avec des liqueurs d'une force égale, des divergences s'élevant de 10 à 15 p. 100 dans la quantité d'ammoniaque absorbée. Voici les moyennes d'un grand nombre d'expériences :

RECHERCHES DE M. BRUSTLEIN SUR L'ABSORPTION DE L'AMMONIAQUE PAR LA TERRE VÉGÉTALE.

1° *Ammoniaque libre.*

AMMONIAQUE dans 100cc de la dissolution.	AMMONIAQUE ABSORBÉE PAR 50 GRAMMES DE TERRE. Terre de Bechelbronn argilo-calcaire.	Terre du Liebfrauenberg riche en humus.	Terre de Mittelhausbergen très calcaire.
0gr,355	0gr,056	0gr,035	0gr,024
0 ,117	0 ,032	0 ,026	0 ,017
0 ,029	0 ,014	0 ,019	0 ,008

2° *Chlorhydrate d'ammoniaque.*

AMMONIAQUE dans 100cc de dissolution de chlorhydrate.	AMMONIAQUE ABSORBÉE PAR 50 GRAMMES DE TERRE. Terre de Bechelbronn.	Terre du Liebfrauenberg.	Terre de Mittelhausbergen.
0gr,379	0gr,090	0gr,043	0gr,055
0 ,038	0 ,020	0 ,010	0 ,018

Ces nombres n'ont rien d'absolu; ils varient avec la durée de l'expérience; un contact prolongé de la terre avec la dissolution détermine une augmentation sensible dans la quantité d'ammoniaque absorbée.

Dans le cas où l'on opère avec un sel, la base seule est fixée, tandis que l'acide reste en totalité en dissolution, associé le plus souvent à la chaux. La décomposition s'arrête strictement à la quantité de sel correspondant à l'ammoniaque fixée, et la dissolution, neutre avant la réaction, reste neutre après son contact avec la dissolution.

Je ferai remarquer que dans ces expériences l'absorption d'alcali par la terre a été généralement plus grande avec un sel ammoniacal qu'avec l'ammoniaque libre ; ce qui tient sans doute à ce que l'eau a un pouvoir dissolvant plus énergique à l'égard de l'ammoniaque qu'à l'égard de ses sels.

M. Brustlein a vérifié que la présence du carbonate de chaux est bien nécessaire pour que le sel ammoniacal soit décomposé, et que cette décomposition n'a pas lieu en présence d'une terre préalablement lavée à l'acide chlorhyqudrie; mais si l'on maintient ensuite la terre dans une dissolution bouillante

de bicarbonate de chaux, de manière à précipiter sur ses particules du calcaire dans un état de division chimique, elle redevient capable de fixer l'ammoniaque d'un sel. Quant à l'absorption de l'alcali libre, elle n'est nullement empêchée par un lavage de la terre à l'acide. Le noir animal donne lieu aux mêmes observations; ce qui tend à prouver que l'absorption par le sol de l'ammoniaque et en général des principes fertilisants, rentre bien dans la classe des phénomènes attribués à l'affinité capillaire.

Le pouvoir absorbant étant bien établi et bien étudié, il est intéressant de savoir à quels éléments du sol il faut l'attribuer. M. Way a reconnu qu'il n'appartient ni au sable pur ni au calcaire pur. C'est dans l'argile et dans le terreau qu'il réside. Rien n'est plus simple que de le démontrer par des expériences toutes semblables à celles qui ont été décrites précédemment.

La tourbe, qui se rapproche beaucoup de l'humus, retient aussi les principes fertilisants avec une grande énergie. Une fois pourvue de ces principes, elle peut devenir un milieu propre à la végétation. MM. Nœgeli et Zœller ont obtenu un développement très satisfaisant de la pomme de terre dans la tourbe pure grossièrement moulue et chargée de principes fertilisants qu'elle avait retenus en vertu de son pouvoir absorbant.

Toutes les terres végétales renferment quelque peu d'humates; car lorsqu'on les calcine en vase clos, on les voit toujours se foncer en couleur par suite de la formation d'un dépôt de charbon abandonné par la matière organique décomposée. C'est parce que les humates y sont toujours présents, qu'elles jouissent toutes du pouvoir absorbant. Alors même qu'elles se composent uniquement de sable et d'un peu d'humus, elles possèdent dans une certaine mesure cette propriété, bien que le sable pur ne l'ait en aucune manière. Dans cette fixation des principes fertilisants que nous avons assimilée aux phénomènes de la teinture, l'humus se comporte à la manière d'un mordant, c'est-à-dire qu'il sert à retenir ces principes sur la surface des éléments sableux qu'il revêt.

M. Grandeau a étudié spécialement le rôle de la matière organique des sols dans la fixation des principes fertilisants. Il a choisi pour objet de ses recherches la terre noire de Russie, en raison de la simplicité de sa constitution. Cette terre, d'une fertilité si extraordinaire, est un mélange de sable blanc et d'humus. Elle était placée dans une allonge et arrosée avec un acide très étendu qui éliminait les bases rendant insolubles les acides noirs ; puis elle était traitée par une dissolution ammoniacale qui s'emparait de ces acides et laissait le sable presque entièrement décoloré. Si l'on évaporait à sec une partie de l'humate extrait, puis qu'on l'incinérât, on trouvait dans les cendres de la potasse, de la chaux, de l'acide phosphorique, de l'oxyde de fer. Engagés dans la matière humique, ces principes avaient donc échappé à l'action dissolvante de l'acide employé comme réactif; le pouvoir absorbant les avait retenus. M. Grandeau parvint, au moyen de la dialyse, à les séparer de l'humate, qui est un véritable colloïde. Ces expériences mettent bien en évidence l'affinité de la matière noire pour certains principes et le rôle précieux qu'elle joue dans la terre végétale.

Elles ont conduit M. Grandeau à des idées nouvelles sur la manière dont

plusieurs aliments minéraux des plantes sont préparés en vue de l'absorption par les racines. Les principes nutritifs se présentent fréquemment dans le sol à l'état insoluble. Ils peuvent néanmoins s'unir à la matière humique, qui a pour eux une grande affinité. Une fois unis à cette matière, ils deviendraient susceptibles d'être plus aisément dissous par les sucs acides des racines, et pénétreraient dans les plantes en laissant au dehors les colloïdes arrêtés par la membrane externe des cellules. Tel principe, comme les phosphates, pourrait résister à l'action directe des racines et se laisserait dissoudre après son passage dans la matière humique. Ainsi cette matière ferait subir à certaines substances nutritives insolubles une sorte de digestion préalable qui faciliterait leur assimilation. C'est là une ingénieuse hypothèse qui a besoin d'être vérifiée par l'expérience. Mais un fait important ressort avec évidence des recherches de M. Grandeau, c'est l'attraction qui s'exerce entre la matière noire et les principes fertilisants.

DISSOLUTIONS CONTENUES DANS LES SOLS

L'étude des dissolutions contenues dans les sols est un complément nécessaire du pouvoir absorbant. Ceux des principes fertilisants qui sont retenus par la terre végétale, doivent être rares dans les eaux souterraines ; les autres doivent s'y trouver en plus forte proportion. L'examen de ces eaux fournira donc une vérification des faits observés dans les expériences relatives à la propriété absorbante des sols, et en même temps un moyen de préciser les idées sur cette importante question. Ainsi en a jugé M. Way. Il a exécuté de très nombreuses analyses d'eaux de drainage, dont je résumerai les résultats dans le tableau suivant :

	Substances contenues dans 1 litre d'eau de drainage.			
Potasse	de	0	à	3 millig.
Soude	de	12	à	45
Chaux	de	33	à	185
Magnésie	de	3	à	35
Oxyde de fer et alumine	de	0	à	18
Silice	de	6	à	25
Acide phosphorique	de	0	à	1,7
Ammoniaque	de	0,1	à	0,3
Acide nitrique	de	27	à	165
Chlore et acide sulfurique	extrêmement variables.			

M. Krocker est arrivé à des chiffres du même ordre.

La potasse et l'acide phosphorique ne se trouvent, on le voit, dans les eaux de drainage, qu'en quantités extrêmement faibles ; ce qui montre que le pouvoir absorbant des sols est bien loin d'être satisfait en ce qui concerne ces principes, de telle sorte que les eaux n'en peuvent entraîner qu'une fraction presque négligeable.

La même remarque s'appliquerait à l'ammoniaque; mais ce qui tend encore à diminuer la proportion de cet alcali, c'est qu'il est rapidement transformé en acide nitrique dans les sols.

Il en est tout autrement pour la soude, dont la terre est largement pourvue parce que les végétaux en consomment peu et que les engrais en apportent plus qu'il n'en faut aux récoltes.

La chaux provient du calcaire. Le carbonate de chaux ne se dissout à la température ordinaire qu'à raison de 13 milligrammes par litre. Si dans les eaux de drainage la chaux est beaucoup plus abondante que ne l'indiquerait ce chiffre, c'est qu'elle y existe à l'état de bicarbonate formé à la faveur de l'acide carbonique de l'atmosphère des sols.

Les nitrates, dont M. Barral a été le premier à signaler la présence dans les eaux souterraines, sont le produit de la nitrification de la matière organique et de l'ammoniaque. Ils échappent complètement à la terre qui n'exerce pas sa faculté absorbante à leur égard. Aussi convient-il, quand on emploie les nitrates comme engrais, de les donner à l'époque où la végétation est en activité et peut les assimiler à bref délai ; autrement, ils risquent d'être entraînés par les eaux et perdus pour les plantes. Nous avons déjà fait une semblable remarque à propos des sels ammoniacaux.

Les sulfates et les chlorures traversent aussi la terre sans s'y fixer. Les eaux de drainage en renferment des quantités très variables qui dépendent des apports par les engrais et de la consommation par les récoltes.

En résumé, les eaux de drainage sont très pauvres en principes fertilisants, sauf en nitrates, et leur pauvreté même confirme l'existence du pouvoir absorbant des sols. Si l'on calcule ce qu'elles ravissent de ces principes à la végétation, on arrive à des chiffres insignifiants. Pour l'acide phosphorique, par exemple, on voit, en se reportant au tableau qui précède, qu'elles en renferment en moyenne 1 milligramme par litre. Or on peut évaluer à 1/5 la proportion des eaux pluviales qui traversent le sol et se chargent dans ce trajet de substances salines. Dans une région comme celle du bassin de Paris, où il tombe annuellement une hauteur de $0^{m},60$ de pluie, le volume des eaux de drainage fourni dans le même temps par un hectare serait, d'après cela, de 1,200 mètres cubes; ce qui correspond à une perte d'acide phosphorique de $1^{k},2$, quantité absolument négligeable. Nous trouvons ainsi une vérification de cette opinion déjà formulée, à savoir qu'on ne risque guère de perdre des principes nutritifs en répandant sur les terres de fortes doses de phosphates et de sels de potasse.

L'examen des eaux de drainage ne semble pas suffisant pour établir le chiffre des pertes de la couche arable. Ces eaux ont, en effet, traversé non seulement le sol mais aussi le sous-sol. Or le sous-sol est visité périodiquement par les racines des plantes pivotantes, qui consomment les principes fertilisants qu'il renferme; il doit être apte à retenir en quelque mesure les principes fertilisants, et à appauvrir, par conséquent, les dissolutions qui y passent. Il y avait donc lieu de rechercher si, au sortir de la couche arable et avant de pénétrer dans le sous-sol, les eaux ne sont pas sensiblement plus riches que lorsqu'on les recueille à l'état d'eaux de drainage.

C'est la question qu'ont étudiée MM. Fraas et Zœller. Ils ont employé à cet effet le lysimètre. Cet appareil consiste en une caisse à double fond; le fond supérieur est à claire-voie et supporte une couche de terre d'épaisseur égale à celle de la couche arable; le fond inférieur est étanche et sert de récipient aux

dissolutions qui ont traversé la terre. La caisse est placée en plein champ et enfoncée au ras du sol. On soutire les dissolutions à l'aide d'un tube qui plonge dans la partie la plus basse de la caisse, et on les soumet à l'analyse. MM. Fraas et Zœller, qui ont poursuivi des observations pendant quatre années consécutives (1855-1859) au moyen d'appareils de ce genre, sont arrivés à des résultats tout à fait analogues à ceux de M. Way.

Il est donc acquis que les eaux souterraines n'emportent qu'en très faible quantité les principes fertilisants, les nitrates exceptés.

J'ai étudié les dissolutions du sol en me plaçant à un autre point de vue. Leur pauvreté est un des faits qui ont conduit à la théorie aujourd'hui admise de l'absorption des matières minérales par les racines. Comme ces dissolutions sont loin de pouvoir subvenir aux besoins des plantes, on a pensé que les racines devaient avoir la faculté de dissoudre les principes insolubilisés par le pouvoir absorbant, contrairement à l'opinion antérieurement reçue d'après laquelle une substance devait nécessairement se présenter dissoute pour être absorbée. Mais on pouvait objecter aux idées nouvelles qu'on n'avait jamais examiné les dissolutions telles qu'elles existent au sein même de la terre végétale, que les eaux de drainage, comme celles des lysimètres, sont diluées par les pluies qui les fournissent, et qu'en réalité celles qui imbibent la couche arable dans les conditions normales sont peut-être assez concentrées pour être la seule source des principes nutritifs des végétaux. Je me suis proposé d'élucider la question par des expériences directes.

Pour cela, j'ai eu à résoudre le problème suivant : extraire du sol, sans la dénaturer, la dissolution qu'il renferme à un moment donné, quelles que soient la profondeur, l'humectation et la composition de l'atmosphère confinée. J'ai réussi à le faire en ayant simplement recours au déplacement de cette dissolution par l'eau distillée.

J'ai fait d'abord l'expérience suivante : j'ai mouillé 1k,2 de sable lavé et séché avec 200 centimètres cubes d'une dissolution de sel marin contenant 10 milligrammes de chlorure par centimètre cube ; j'ai introduit et tassé légèrement le sable dans une allonge cylindrique (fig. 25) ; au-dessus, j'ai étalé du coton mouillé, chargé de répartir également de l'eau pure que j'ai débitée à raison de 40 centimètres cubes par heure. Le liquide qui a été chassé hors de l'allonge a été receuilli par lots de 10 centimètres cubes ; de trois en trois lots, on a dosé le chlore :

	3e lot	6e	9e	12e	15e	18e	24e	29e
Chlore. .	100,2	99,8	99,8	100	100	84	8	0

Fig. 25.

On voit que les trois quarts ou moins de la dissolution ont été déplacés sans mélange avec l'eau.

Il faut avouer qu'on emploie bien souvent l'expression de déplacement sans en connaître toute la justesse.

On se rend compte aisément de la manière dont se passe le phénomène. Qu'on

divise le sable par la pensée en couches horizontales très minces et qu'on suppose que l'eau y descende par tranches parallèles. La couche supérieure, abreuvée d'eau, va céder à la suivante un premier mélange d'eau et de la dissolution saline, la seconde cédera à la troisième un mélange un peu plus riche; et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'une certaine couche reçoive de la précédente une dissolution dont la composition sera infiniment voisine de celle de la dissolution préexistante. A partir de cette couche la portion de dissolution contenue dans les couches sous-jacentes sera simplement déplacée et chassée finalement hors du vase.

Il ne faudrait pas croire que le sable doit être pour cela gorgé d'eau, c'est-à-dire que ses interstices doivent être remplis. Le déplacement se produit au sein du sable complètement égoutté; le liquide circule à la surface des grains, où il est retenu par l'effet de la capillarité.

L'expérience précédente peut être modifiée de manière à rendre les faits sensibles à l'œil. On humecte 1 kilogramme de sable suffisamment fin avec 100 grammes d'eau, et l'on fait couler, comme tout à l'heure, dans l'allonge qui contient le sable de l'eau carminée. Le liquide rouge descend uniformément, et avant d'atteindre l'orifice inférieur, il a chassé devant lui 85 centimètres cubes d'eau parfaitement incolore.

Le sable est composé de petits éléments sans pores; tout au contraire, la terre végétale est une agglomération de particules de grosseur très variable et plus ou moins poreuses; évidemment elle doit moins se prêter à une circulation régulière des liquides. Peut-on déplacer, comme dans le cas du sable, la dissolution qu'elle renferme sans l'altérer. On aura le droit de le croire si les lots successifs de liqueur recueillie gardent une constance complète de composition; de plus, si l'on réalise un déplacement, cette composition ne devra subir aucun changement quand on passera d'une hauteur de terre de 0^{m}20 à des hauteurs doubles, triples, etc. C'est ce que l'expérience vérifie de tout point. Seulement, si l'on calcule d'après l'humidité et le poids de la terre, le volume total de la dissolution, on reconnaît qu'on ne peut plus recueillir les 3/4 sans variation de composition, mais 1/5, 1/4, 1/3, selon la hauteur de la terre et l'abondance de la dissolution. Voici quelques-unes de mes expériences à ce sujet.

Dans une cloche à douille, j'ai mis 2 kilogrammes d'une terre qui contient 6 de gravier, 46 de sable et 48 de terre fine composée de 18 calcaire, 10 argile et 20 sable très fin. La hauteur de la terre dans la cloche était de 18 centimètres; son humidité, 15 p. 100. Pour imiter la pluie, j'ai employé un bassin rond en cuivre, percé de trous de 7 à 8 millimètres, au fond duquel j'ai collé à chaud, au moyen de résine, un disque de papier à filtre; de la sorte, les seules surfaces filtrantes sont celles qui correspondent aux trous; avec cet appareil j'ai produit une pluie très uniforme et j'en ai fait varier la quantité en élevant ou abaissant le niveau de l'eau dans le bassin, niveau entretenu au point voulu par un flacon de Mariotte. J'ai recueilli par lots de 10 centimètres cubes le liquide sortant à la partie inférieure de la cloche; j'ai pesé le résidu d'évaporation de chaque lot et j'y ai dosé l'acide nitrique par un procédé que j'ai fait connaître et qui permet de répondre des dixièmes de milligrammes. J'ai trouvé :

	1er lot de 10cc	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	9e	10e
	mgr									
Poids des résidus. .	29,5	26,5	27,5	26	24	26,5	»	24,5	26	24
Acide nitrique. . . .	4,9	4,8	4,7	4,7	»	»	»	»	4,7	4,6

A partir du onzième lot, les poids des résidus et les taux d'acide nitrique diminuent lentement; il semble, d'après cela, que 100 centimètres cubes de dissolution sur les 390 que la terre contenait ont été vraiment déplacés et recueillis.

Pour rendre ces résultats plus nets, j'ai répété cette expérience sur 9 kilogrammes de terre; ils occupaient une hauteur de 28 centimètres dans une cloche; l'humidité était de 14,3 pour 100. Les lots étaient successivement de 50 centimètres cubes pour l'évaporation et 10 pour le dosage d'acide nitrique; dans les premiers résidus, j'ai dosé l'acide sulfurique et la totalité des alcalis à l'état de chlorures.

	1er lot de 50cc	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	9e	10e	20e	30e
	mgr											
Résidu	228,5	228,5	227,5	226,5	224,5	221,5	216	209	202,3	196	113	65
Acide nitrique dans 10cc.	»	9,3	9,4	9,2	8,5	»	»	»	»	»	»	»
Chlorures alcalins	42,5	»	41,5	42,5	»	»	»	»	»	»	»	»
Acide sulfurique. . . .	27	26,5	27	28,3	»	»	»	»	»	»	»	»

On peut bien regarder les quatre premiers lots, c'est-à-dire quatre fois 60 centimètres cubes ou 240 centimètres cubes, comme ayant même composition; mais on voit que la dissolution se modifie assez promptement, et que sous ce rapport la terre est loin de se laisser laver comme le sable.

Enfin j'ai vérifié par l'expérience que la hauteur de la terre dans les vases, au delà de celle qui est nécessaire pour donner un échantillon fidèle de la dissolution, est indifférente quant à la richesse des premiers produits de l'écoulement et n'influe que sur la quantité de liquide qui offre une composition constante. J'ai employé comparativement deux allonges contenant l'une 3 kilogrammes de terre sur 40 centimètres de hauteur, l'autre 1 kilogramme sur 20 centimètres; le premier lot de 10 centimètres cubes de la première allonge a donné 24 milligrammes de résidu sec, le premier lot de l'autre allonge a donné 23 milligrammes.

Ces essais préliminaires m'ayant montré qu'il était possible d'extraire les dissolutions telles qu'elles existent dans le sol en les déplaçant par l'eau, je pris des dispositions pour une longue série d'expériences fondées sur ce principe.

Pour recueillir 1 litre au moins de liquide, on opérait sur 30 à 35 kilomètres de terre qu'on plaçait dans une grande cloche à douille renversée. Le déplacement ne devait être régulier que si l'arrosage était extrêmement lent et uniforme sur toute la surface de la terre. Une des idées qui se presentent pour satisfaire à cette double condition consiste à placer au-dessus de la terre un disque percé de trous et recouvert d'un papier à filtre et à y verser de l'eau. Un tel dispositif donne de bons résultats pendant quelque temps; mais bientôt il ne fonctionne plus convenablement parce que le papier se gonfle et devient peu perméable; de plus, il ne permet pas de faire varier facilement, au gré de l'opérateur, la quantité de l'eau d'arrosage.

Au moyen de l'appareil dont la description suit, j'ai pu réaliser toutes les conditions désirables : *lenteur et uniformité de l'arrosage, variabilité de la proportion d'eau employée, continuité de la marche sans surveillance, introduction dans la terre d'atmosphères confinées de compositions diverses.*

Je décrirai avec quelque détail cet appareil, parce qu'il peut être employé avec avantage toutes les fois qu'on veut arroser uniformément et très lentement d'un liquide quelconque une matière solide en petits fragments.

Un godet *g* (fig. 26), animé d'un mouvement de rotation, autour d'un axe

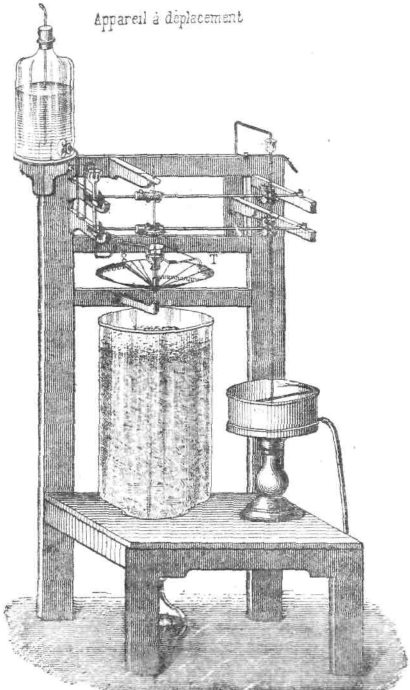


Fig. 26

vertical, reçoit d'un flacon de Mariotte de l'eau qui est débitée goutte à goutte

par un tube capillaire très long, mode d'écoulement dont j'ai fait connaître les avantages. Cette eau est distribuée régulièrement par un tube T sur une circonférence de même rayon que la cloche à douille placée au-dessous. Il s'agit de la répartir sur la terre en expérience de manière que chaque unité de surface en reçoive une même quantité.

Divisons par la pensée la surface circulaire de la cloche en zones concentriques dont les rayons croissent proportionnellement aux nombres 1, 2, 3, 4..... Les surfaces de ces zones croîtront comme les nombres impairs 1, 3, 5, 7..... Pour les arroser uniformément, il faut leur fournir des quantités d'eau proportionnelles à ces derniers nombres, et, de plus, répandre régulièrement sur chacune d'elles, l'eau qui lui revient.

Imaginons maintenant un disque légèrement conique, de même diamètre que la cloche, dont l'axe est vertical et le sommet dirigé vers le bas. Ce disque est divisé en autant de secteurs que nous avons désigné de zones, et les secteurs ont des angles au sommet proportionnels aux nombres 1, 3, 5, 7..... La surface de ces secteurs est interrompue et coupée suivant des arcs de circonférences à des distances de l'axe respectivement proportionnelles aux nombres 1, 2, 3, 4..... Ce sont les parties des secteurs les plus voisines de l'axe qui sont supprimées. Le disque tourne autour du même axe géométrique que le godet, mais en sens contraire.

L'eau arrivant sur le disque coulera vers l'axe suivant la pente jusqu'au bord coupé, et sera distribuée par chaque secteur à la zone qu'il est chargé d'arroser en quantité proportionnelle à la surface de cette zone.

De plus, l'arrosage sera uniforme sur tout le pourtour de chaque zone, par suite des rotations régulières du disque et du godet.

On voit immédiatement que si l'on ne veut pas arroser des points isolés, le disque et le godet doivent tourner tous deux et avoir une vitesse relative l'un par rapport à l'autre. On a trouvé commode de les faire tourner en sens inverse. Pour éviter que le régime de l'arrosage ne soit soumis à des périodes qui seraient de nature à troubler l'uniformité que l'on recherche, on donne à ces deux pièces des vitesses de rotation incommensurables entre elles.

L'opérateur dispose à son gré de la quantité d'eau d'arrosage, par conséquent de la lenteur du déplacement; il la fait varier en modifiant l'écoulement du flacon de Mariotte. On a pu faire durer huit jours la descente des tranches horizontales de liquide dans la cloche à douille.

La terre est couverte d'une couche de coton, mouillé au préalable, destinée à amortir le choc des gouttes et à aider à la distribution uniforme de l'eau.

La construction de l'appareil est des plus simples.

La circonférence du disque est formé par un fil de laiton, qui est relié à l'axe par d'autres fils de laiton rectilignes limitant les secteurs. Tous ces fils forment une carcasse, sur laquelle on étend une feuille d'étain qu'on découpe ensuite de manière à obtenir les vides convenables. Sur les bords coupés des secteurs on ménage de petits appendices équidistants, qui pendent au-dessous du disque et qui ont pour but de répartir les gouttes d'eau en divers points de ces bords.

Le mouvement est donné au système par un tourniquet hydraulique. La

transmission consiste en tubes de verre, qui servent d'arbres, et en bouchons de liège garnis de pointes ou de feuilles de laiton en hélice, qui font fonction de roues d'engrenage ou de vis sans fin.

Ce simple dispositif a fonctionné d'une manière continue pendant trois ans sans exiger la moindre réparation.

Au cours de mes recherches, j'ai voulu faire passer dans la terre en expérience des mélanges d'air et d'acide carbonique pour savoir quelle modification en résulterait dans la composition des dissolutions extraites. J'y suis arrivé de la manière suivante : la cloche est coiffée d'un plateau en fer-blanc dont les rebords sont reliés au verre au moyen d'une bande de caoutchouc (fig. 27). Supposons qu'on ait quadrillé la surface horizontale de ce plateau et que dans chaque carré formé on ait frappé avec un coin convenable une cavité en forme de pyramide quadrangulaire renversée terminée par un petit trou au point le plus bas. L'interposition d'une pareille surface entre le disque à secteurs et la terre ne troublera pas l'uniformité de distribution réalisée par le dispositif dont j'ai parlé. Par une tubulure latérale adaptée au plateau, on fera arriver le mélange gazeux, qui doit nécessairement traverser la terre de haut en bas si l'on veut qu'il ne gêne pas la descente régulière des liquides.

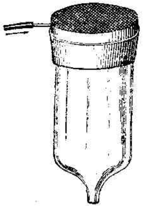


Fig. 27

Il s'agit de laisser passer l'eau à travers le plateau sans que le gaz y passe lui-même en sens inverse pour s'échapper au dehors. On y arrive très simplement en plaçant dans chaque petit trou un fil de coton retenu par un nœud (fig. 28). L'eau descend par capillarité dans le fil, tandis qu'en l'imbibant elle ferme les orifices pour le gaz et oppose à son passage une résistance suffisante pour l'obliger à s'écouler à travers la terre.

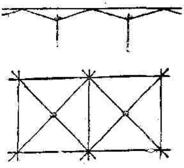


Fig. 28

Pour éviter que les dissolutions recueillies ne subissent d'altération de la part de l'air, on les reçoit dans un flacon où elles demeurent en contact avec le mélange gazeux qui sort de la terre. A cet effet, le flacon est fermé par un bouchon qui laisse passer deux tubes ; par l'un arrivent le gaz et le liquide, par l'autre s'échappe le gaz en excès.

Voici des résultats fournis par l'analyse des dissolutions qui ont été recueillies avec l'appareil à déplacement :

ANALYSE DES DISSOLUTIONS EXTRAITES DE SEPT TERRES FERTILES.

	TERRE DE BOULOGNE (argilo-calcaire, meuble.)		TERRE D'ISSY (argilo-calcaire, meuble.)		CINQ TERRES de NEAUPHLE-LE-CHATEAU (argilo-siliceuses, meubles.)	
Taux p. 100 d humidité.	19,1 (1)	18,8 (2)	15,8	15,8	de 15 à 21	
Taux p. 100 d'acide carbonique dans l'atmosphère de la terre	0,49	0,54	2,55	24	»	

1 litre de dissolution contient :

	millig.	millig.	millig.	millig.	millig.	
Acide carbonique.	117	199	480	1438	de 138 à 200	
Acide nitrique.	305	332	154	231	15	600
Chlore.	7	6	6	»	12	46
Acide sulfurique	58	75	50	50	22	50
Acide phosphorique et fer	0,8	2,8	0	0	0,5	1,5
Silice.	29	32	26	34	23	48
Ammoniaque.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	0	0,8
Chaux.	264	227	301	694	130	311
Magnésie.	13	20	21	47	15	33
Potasse.	7	157	3	2,6	0	5
Soude.	8,8	14	27	38	18	42
Matière organique	37	90	64	87	24	50

(1) Terre n'ayant pas reçu d'engrais depuis dix ans, soumise à la culture continue du tabac.
(2) Terre fortement engraissée par du fumier et des sels de potasse.

Ammoniaque. — Sa proportion atteint rarement 1 milligramme par litre de dissolution.

Potasse. — Quelques milligrammes par litre, excepté dans une seule terre qui avait été engraissée abondamment à diverses reprises avec du salpêtre.

Soude. — En quantité très supérieure à celle de la potasse.

Chaux. — C'est la base la plus abondante, la majeure partie est à l'état de bicarbonate. Pour la même terre, le taux de bicarbonate de chaux dissous est fonction de la tension de l'acide carbonique dans l'atmosphère confinée, et croît avec elle ; le taux de bicarbonate dissous dépend bien plus de cette tension que de la proportion du calcaire dans la terre : par exemple, dans une terre qui contient à peine 0,5 p. 100 de calcaire, il est le même que dans une autre qui en contient 40 p. 100. On conçoit aisément ce fait si l'on considère qu'avec le temps une très faible quantité d'un corps peu soluble, mais parfaitement disséminé, sature l'eau aussi bien qu'un très grand excès du même corps.

Magnésie. — Elle varie aussi avec la tension de l'acide carbonique, mais la dissolution est bien loin d'être saturée ; la proportion de cette base n'a pas atteint 1/10 de la chaux.

Chlore et acide sulfurique. — Ces deux éléments varient beaucoup d'un sol à l'autre, leur proportion peut dépendre de conditions diverses ; nature des engrais, proximité de la mer, etc.

Acide nitrique. — C'est le plus abondant des acides, dans la plupart des cas. Sa proportion est très variable selon les saisons et les conditions atmosphériques, observation déjà faite par M. Boussingault.

Acide phosphorique et fer. — La somme des deux corps ne dépasse pas, en général, 1 milligramme par litre de dissolution. Dans plusieurs dissolutions, je n'ai pu constater leur présence.

Silice. — *Sa proportion se tient entre 20 et 50 milligrammes par litre*; elle semble augmenter avec la tension de l'acide carbonique.

Matière organique. — Sa proportion *augmente plus sensiblement avec* la tension de l'acide carbonique, elle est d'ailleurs variable, mais faible; elle atteint rarement 5 p. 100 du total des matières dissoutes.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que les substances minérales existent dans les dissolutions du sol en des proportions voisines de celles qu'on trouve dans les eaux de drainage. Les dissolutions contenues dans les sols sont fort éloignées, pour la potasse et surtout pour l'acide phosphorique, de la richesse qui serait indispensable pour qu'elles pussent suffire seules aux besoins de plantes; ce qui confirme, avec des faits d'un autre ordre, la théorie actuellement admise de l'absorption des matières minérales par les racines.

Quelques expériences faites à l'aide de l'appareil à déplacement.

L'emploi de l'appareil à déplacement dont il vient d'être question peut fournir des indications intéressantes sur les sols. En voici quelques exemples.

I. Berthollet a expliqué la formation du natron par une double décomposition entre le sel marin et le carbonate de chaux; mais cette réaction n'avait pas encore été reconnue, au moins dans les terres arables. J'en ai rencontré un exemple en comparant les deux états d'un sol dont une partie est boisée de temps immémorial, et dont l'autre a été défrichée et régulièrement chaulée depuis cinquante ans. Le sol du bois est dénué de calcaire; il consiste en un sable siliceux mêlé d'un peu d'argile. Les échantillons de la terre des bois et de celle des champs, prélevés près de leur limite commune, ont été traités *dans l'appareil à déplacement en vue de l'extraction des dissolutions salines.*

La dissolution de la terre des bois ne contient guère que des chlorures, parmi lesquels domine le sel marin apporté par les vents de mer (ces sols sont situés à l'extrémité nord du département de la Manche); on n'y trouve pas trace de carbonate de chaux ni d'acide nitrique. Dans la dissolution de la terre des champs, les nitrates sont en quantité notable, on y constate encore beaucoup de chlorure, mais le chlore a changé de base, et c'est le chlorure de calcium qui l'emporte sur les autres sels. Cependant le chlore a la même origine dans les deux sols. Il s'est donc fait une transformation de la majeure partie du sel marin en chlorure de calcium, par suite de la présence du carbonate de chaux. Le chlorure de potassium doit donner lieu à une double décomposition semblable.

ANALYSE DES DISSOLUTIONS CONTENUES DANS DES TERRAINS CONTIGUS VOISINS DE LA MER, L'UN BOISÉ, L'AUTRE DÉFRICHÉ DEPUIS CINQUANTE ANS

Quantités de principes dissous dans un hectare.

	TERRAIN BOISÉ.		TERRAIN DÉFRICHÉ chaulé régulièrement.	
	Sol.	Sous-sol.	Sol.	Sous-sol.
	kil.	kil.	kil.	kil.
Chlorure de potassium	14,5	9	3	2,4
Chlorure de sodium	77	39	24	20
Chlorure de magnésium	30	5	17	10
Chlorure de calcium	26	4	200	135
Sulfate de chaux	1,6	0,4	4,4	2,8
Nitrate de chaux	0	0	120	23
Carbonate de chaux	0	0	34	

II. L'appareil à déplacement permet de reconnaître dans un sol des quantités extrêmement petites d'un principe soluble.

En effet, on peut concentrer la dissolution de ce principe en laissant sécher la terre jusqu'à ce qu'elle n'ait plus qu'une faible humidité. Comme l'appareil fournit la dissolution en son état, on arrive à obtenir en proportion appréciable tel principe qui resterait inaperçu dans une dissolution plus étendue, comme celle que donne le lavage à l'eau. C'est ainsi qu'on peut doser l'acide nitrique dans une terre qui n'en contient que $0^{kg},5$ à l'hectare.

III. Au moyen du même appareil, j'ai reconnu dans la terre végétale une propriété déjà constatée par M. Chevreul pour d'autres substances minérales. Si l'on y place de la terre bien desséchée et qu'on la fasse traverser lentement par une dissolution étendue d'un sel envers lequel le pouvoir absorbant ne s'exerce pas, le nitrate de chaux par exemple, la terre opère un départ dans la liqueur, elle prend 1, 2 et 3 p. 100 d'eau selon sa nature, laissant la quantité correspondante de sel dans le reste de la dissolution qui, dès lors, se concentre pendant l'expérience.

RÔLE DE L'OXYGÈNE DANS LES SOLS. — COMPOSITION DES ATMOSPHÈRES CONFINÉES

C'est à l'oxygène qu'il faut rapporter les principales propriétés chimiques des sols. Il brûle incessamment les débris organiques qui s'y trouvent, par là il est l'agent le plus important des phénomènes de restitution. Les végétaux sont des appareils de synthèse, ils prennent dans l'air et dans le sol de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide nitrique, et constituent avec ces composés de la matière organique en rejetant au dehors de l'oxygène. Après leur mort, ils se décomposent ; leur substance est brûlée, et l'oxygène rentre dans les combi-

naisons d'où il avait été exclu. Le carbone, l'hydrogène et l'azote repassent alors à l'état d'acide carbonique, d'eau et d'acide nitrique. Ces dernières transformations sont du plus haut intérêt pour l'agriculture; c'est par elles, en effet, que sont récupérés des principes nutritifs qui autrement seraient immobilisés et perdus pour la végétation.

Théodore de Saussure a le premier, vers 1800, exécuté des expériences qui sont de nature à montrer le rôle que joue l'oxygène dans les sols. Il enfermait du terreau sous une cloche pleine d'air. Au bout de quelques jours il constatait que l'oxygène de cet air avait été remplacé en partie par de l'acide carbonique sans que le volume gazeux total eût sensiblement varié. Il faut attribuer la production d'acide carbonique observée dans cette circonstance à la combustion de la matière organique du terreau. Mais avant de conclure que la même combustion doit s'opérer dans les sols, il convient d'avoir des idées précises sur la proportion d'oxygène qui y est confinée.

MM. Boussingault et Léwy ont fait de nombreuses expériences sur cette question. Ils pratiquaient un trou dans un champ; ils plaçaient dans ce trou un tube muni à son extrémité supérieure d'un robinet et à l'autre extrémité d'une pomme d'arrosoir qu'ils avaient préalablement remplie de gravier afin de réduire le volume d'air qu'elle renfermait (fig. 29). Puis ils comblaient avec de la

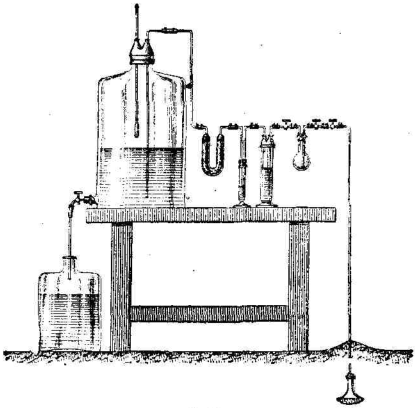


Fig. 29.

terre le vide existant autour du tube. Le robinet étant fermé pour que le tube ne fonctionnât pas à l'instar d'une cheminée d'appel, l'appareil était abandonné pendant un ou deux jours. On pouvait admettre qu'après ce délai l'air extérieur apporté dans le trou par les opérations préliminaires s'était diffusé

dans la région ambiante et que la composition normale de l'atmosphère confinée près de l'extrémité inférieure du tube s'était rétablie. On aspirait alors très lentement un volume de gaz variant de 5 à 50 litres qui passait successivement dans un petit ballon de 200 centimètres cubes, où l'on avait fait le vide préalablement, puis dans deux éprouvettes contenant de l'eau de baryte et dans un tube à ponce potassée. L'acide carbonique était arrêté dans la première éprouvette; le carbonate de baryte formé était recueilli et dosé après calcination. La seconde éprouvette servait de témoin; la liqueur qu'elle renfermait ne devait pas se troubler. Le tube à ponce avait pour but d'empêcher l'acide carbonique de l'air extérieur de pénétrer dans les éprouvettes quand l'aspirateur ne fonctionnait pas. Le ballon était finalement séparé de l'appareil et pourvu d'un tube abducteur; en le chauffant légèrement, on faisait passer dans une cloche placée sur une cuve à mercure une portion du gaz qu'il contenait pour en opérer l'analyse. On ne recueillait pas les premières bulles qui se dégageaient; elles servaient à purger le tube abducteur. On déduisait facilement des résultats obtenus la composition de l'atmosphère confinée. Voici les résultats de quelques-unes de ces expériences.

COMPOSITION DE L'ATMOSPHÈRE CONFINÉE DANS LA TERRE VÉGÉTALE

Expériences de MM. Boussingault et Léwy.

		ACIDE carbonique en volume.	OXYGÈNE en volume.	AZOTE en volume.	TOTAL de l'acide carbonique et de l'oxygène en volume.
Sol sablonneux fumé le 2 septembre 1852, à raison de 60.000 kil. de fumier à l'hectare.	7 sept. 1852.	2,17	»	»	»
	11 id.	9,74	10,35	79,9	20,09
	18 id.	7,77	12,37	79,86	20,14
Sol de même nature fumé en oct. 1851.	9 sept. 1852 (après une forte pluie).	1,03	»	»	»
	19 id. (terre très humide).	0,93	19,50	79,57	20,40
Sol très sablonneux d'une vigne (non fumé depuis trois ans)		1,06	19,72	79,22	20,78
Sol d'une forêt, très sablonneux,	à 0,35 de profondr.	0,87	19,61	79,52	20,48
Sous-sol moyennement argileux	à 0.40 id.	1,19	»	»	»
	à 1,40 id.	0,46	»	»	»
Sol occupé par des betteraves, assez fort, fumé depuis un an		0,87	19,71	79,42	20,58
Sol d'une luzernière établie depuis cinq ans		0,80	20,04	79,16	20,80
Sol d'une prairie située au fond d'une vallée (terre humide, mais fertile)		1,79	19,41	78,8	21,20

La conclusion qui se dégage des chiffres précédents est celle-ci : l'atmosphère confinée dans les sols diffère peu, quant aux proportions d'azote et d'oxygène, de l'air normal; la proportion d'acide carbonique y est voisine de 1 p. 100 en volume dans les circonstances ordinaires.

Quand la terre vient d'être fumée, cette proportion peut s'élever jusqu'à 10 p. 100 environ, ce qui tient à l'activité de la combustion qu'éprouve la matière organique de la fumure; mais une teneur aussi forte ne persiste pas

longtemps. Quoique faible, le taux moyen de 1 p. 100 est trente fois supérieur à celui de l'air normal, preuve que les sols sont une source constante de gaz carbonique pour l'atmosphère.

Le volume total de l'acide carbonique et de l'oxygène représente à très peu près le volume de l'oxygène dans l'air normal. Cela s'explique : le carbone de la matière organique brûle en donnant de l'acide carbonique qui occupe un volume égal à celui de l'oxygène consommé. Il y a pourtant une légère différence entre les volumes d'acide carbonique formé et d'oxygène disparu ; le premier est toujours un peu moindre que le second. Cela tient à ce qu'une petite portion d'oxygène se combine à l'hydrogène et à l'azote pour donner naissance à de l'eau et à de l'acide nitrique.

Dans certaines conditions particulières, la proportion d'oxygène peut s'abaisser notablement dans les sols. Par exemple, lorsqu'il a plu abondamment sur une terre peu perméable, il peut arriver que le renouvellement de l'atmosphère confinée soit difficile et que l'oxygène de cette atmosphère ait été en grande partie consommé par la combustion de la matière organique. De tels cas se présentent assurément, puisqu'on trouve parfois dans le sol de l'oxyde de fer provenant de la réduction du peroxyde. La réduction est alors opérée par les êtres anaérobies qui détruisent la matière organique et qui respirent aux dépens de l'oygène de l'oxyde métallique.

Mais, dans le cas général, l'atmosphère des sols est à peu près aussi oxygénée que l'air normal extérieur; la terre est pénétrée d'oxygène sur sa surface jusqu'à une profondeur de plus d'un mètre. Voilà le fait capital qui ressort des expériences précédentes et qu'il nous faut retenir.

A la vérité, on pourrait craindre que dans ces expériences l'aspiration des gaz n'ait été assez prolongée pour qu'une proportion sensible d'air extérieur ait pénétré dans les appareils. Il serait intéressant d'opérer sur des échantillons gazeux plus restreints et prélevés avec de plus grandes précautions. On trouverait peut-être ainsi une proportion d'oxygène un peu moindre. Néanmoins le sens général des résultats de MM. Boussingault et Léwy n'en serait en rien changé, et la conclusion qu'on en a tirée demeurerait entière.

Nous avons maintenant une idée assez précise de la proportion d'oxygène gazeux existant au sein des sols ; nous pouvons mieux nous rendre compte des combustions lentes qui s'accomplissent dans ce milieu.

Et d'abord, en brûlant la matière organique du terreau, l'oxygène donne de l'acide carbonique, gaz que nous venons de rencontrer dans les atmosphères souterraines. Je m'arrêterai plus loin sur ce phénomène. Mais auparavant j'en veux étudier un autre, qui est dû à la présence du gaz acide carbonique dans les sols et qui consiste dans la dissolution du carbonate de chaux dans l'eau sous l'influence de cet acide.

DISSOLUTION DU CARBONATE DE CHAUX DANS L'EAU SOUS L'INFLUENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE

Le carbonate de chaux est, comme on sait, un sel extrêmement peu soluble ; j'ai trouvé qu'un litre d'eau n'en prend que $16^{mg},1$ à la température de 16 de-

grès. Mais en présence de l'acide carbonique il acquiert une solubilité notable. Ce simple fait chimique joue un grand rôle dans les phénomènes naturels. Il a des conséquences importantes et multiples ; ce sont entre autres : l'élimination progressive de l'élément calcaire des sols et par suite la nécessité de renouveler les marnages et les chaulages, l'ameublissement de la terre végétale par la coagulation de l'argile, le transport par les eaux de carbonate de chaux à la surface du globe et la formation de roches calcaires, l'appropriation des eaux aux usages domestiques et industriels.

Lorsqu'on fait passer un courant d'air chargé d'acide carbonique dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de chaux, la proportion de ce sel qui entre en dissolution, à une température donnée, est d'autant plus grande que le mélange gazeux est plus riche en acide carbonique. Il y a nécessairement une relation entre la solubilité du sel et le taux de l'acide carbonique dans le mélange. C'est cette relation que je me suis proposé de déterminer.

La méthode employée dans ces recherches est des plus simples. Elle consiste à faire barboter de l'air, additionné d'une proportion connue d'acide carbonique, dans de l'eau pure contenant un excès de carbonate de chaux et maintenue à une température constante, jusqu'à production d'un équilibre parfait entre les corps réagissants ; à doser alors dans la dissolution filtrée la chaux et l'acide carbonique ; à parcourir ensuite l'échelle des pressions de l'acide carbonique depuis les plus faibles jusqu'à la pression atmosphérique ; enfin à recommencer les mêmes séries d'expériences à diverses températures pour dégager l'influence de la chaleur.

Le ballon qui renferme le carbonate de chaux présente à sa partie inférieure une sorte de godet au fond duquel descend le tube qui amène le mélange gazeux (fig. 30). Le carbonate qui tend toujours à tomber dans la partie la plus basse du ballon, se réunit dans le godet où il est incessamment repris et remis en suspension par les bulles de gaz. Le ballon est plongé dans un bain d'eau (fig. 31) dont la température est maintenue invariable au moyen d'un petit bec de gaz réglé par un thermorégulateur O. En été, si l'on veut obtenir une température inférieure à celle de l'air ambiant, on fait couler dans le bain un petit filet d'eau qui s'est refroidi à 0° en passant sur de la glace ; le bec de gaz porte l'eau au degré convenable.

Fig. 30.

La difficulté que présentent ces expériences consiste évidemment à préparer d'une manière continue un mélange gazeux de composition constante. J'y suis arrivé par le procédé suivant, qui m'a toujours donné les résultats les plus satisfaisants et qui est susceptible de s'étendre à un nombre quelconque de gaz à mélanger.

L'air et l'acide carbonique sont introduits, au moyen de deux trompes fonctionnant par l'eau, dans un récipient commun où ils se mélangent intimement et d'où ils vont barboter dans le ballon à carbonate de chaux (fig. 31).

La trompe à acide carbonique est représentée en B. Elle est mise en relation par un tube de caoutchouc avec une source indéfinie de ce gaz. Elle reçoit l'eau qui l'alimente par un tube latéral ; elle n'a point de communication avec

l'air exterieur. La trompe à air A est plus simple. Elle est ouverte à son extrémité supérieure ; c'est par là que l'eau lui arrive. On connaît le jeu de ces appareils. Pour qu'ils produisent un entraînement de gaz, il suffit qu'ils reçoivent moins d'eau qu'ils n'en peuvent débiter. Dès lors des bulles gazeuses en chapelet sont emportées d'une manière continue dans le tube vertical d'écoulement.

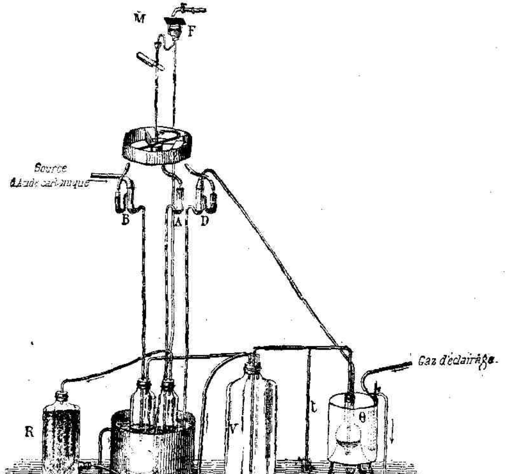


Fig. 31.

L'eau d'alimentation, au sortir des trompes, tombe dans les éprouvettes à pied ouvertes à leur partie inférieure et s'échappe par le trop plein du baquet C.

Si l'on veut que les deux gaz soient débités dans un rapport constant, on doit fournir aux deux trompes des quantités d'eau qui soient elles-mêmes dans un rapport constant. Dans ce but, j'emploie comme distributeur un tourniquet hydraulique dont l'eau s'écoule dans un bassin circulaire, divisé en secteurs. Chaque trompe reçoit l'eau tombée au-dessus de l'un des secteurs, par suite une quantité d'eau proportionnelle à l'angle au centre de ce secteur. En faisant varier les angles au centre, on obtient tel rapport qu'on veut entre les quantités d'eau distribuées. Mais au lieu de déplacer les cloisons des secteurs, il est commode, si l'on veut changer le rapport des quantités d'eau fournies à deux

secteurs contigus, de surmonter leur cloison commune d'un petit plan incliné P mobile qui permet de faire couler dans l'un des secteurs une partie de l'eau qui, sans cet artifice, reviendrait à l'autre. On règle par tâtonnements la position convenable à donner au plan incliné, en recueillant et mesurant les gaz fournis par les deux trompes dans un temps donné. Dans cette disposition, une variation survenant pour un motif quelconque dans l'alimentation du tourniquet entraîne un changement dans la quantité des gaz débités, non dans leurs proportions respectives, c'est-à-dire que la constance de la composition du mélange gazeux obtenu est absolument garantie.

Néanmoins, comme il y a toujours avantage à conserver un régime constant dans des appareils fonctionnant d'une manière continue, on fait en sorte d'alimenter uniformément le tourniquet. Il suffit, à cet effet, de faire passer l'eau qui lui est destinée dans un vase à trop plein F débitant moins qu'il ne reçoit. Une toile métallique fine M est chargée d'arrêter les corpuscules de l'eau qui pourraient produire des obstructions dans les appareils.

En sortant des trompes, l'air et l'acide carbonique se rendent dans un grand flacon V de 25 litres où ils se mêlent et qui sert de volant. L'air passe préalablement dans un récipient R contenant de la ponce saupoudrée de chaux et destinée à le décarbonater complètement. Le titre en acide carbonique de l'air d'un laboratoire est très sensiblement variable ; la décarbonation de l'air employé est nécessaire pour assurer la constance de la composition du mélange gazeux qu'on veut obtenir.

Ce mélange gazeux barbote ensuite dans le ballon à carbonate de chaux.

Dans ce ballon, le tube d'entrée des gaz doit, nous l'avons vu, plonger jusqu'au fond du godet inférieur. De là résulterait une certaine pression intérieure dans les appareils précédents, pression qui tendrait à faire augmenter les dimensions verticales des trompes et qui pourrait donner lieu à des fuites de nature à troubler la composition du mélange gazeux. On évite ces inconvénients en s'aidant d'une trompe aspirante D pour produire le mouvement des gaz. Le fonctionnement de cette trompe est réglé de manière qu'il ne reste dans les appareils en question qu'une pression intérieure très faible et, pour s'assurer que cette condition est remplie, on place entre le flacon V et le ballon un tube à dégagement *t* qui plonge de quelques millimètres dans de l'eau et qui doit toujours débiter quelques bulles gazeuses.

L'acide carbonique se prépare d'une manière continue au moyen de l'appareil suivant (fig. 32). De l'acide chlorhydrique tombe goutte à goutte d'un grand vase de Mariotte d'une vingtaine de litres dans une éprouvette à pied renfermant du cuivre métallique et destinée à retenir le chlore que l'acide du commerce tient souvent en dissolution. L'acide passe ensuite dans un flacon plein de marbre où le gaz carbonique prend naissance. Ce gaz se dépouille de toute trace d'acide chlorhydrique en traversant une grande allonge contenant du bicarbonate de soude humide; il s'accumule dans une cloche à douille placée sur l'eau. Un tube à dégagement, interposé entre l'allonge et la cloche, fournit de temps en temps quelques bulles gazeuses et sert ainsi à attester que l'appareil produit un peu plus d'acide carbonique qu'il ne s'en consomme. Le chlorure de calcium provenant de la décomposition du marbre s'écoule dans une terrine

à mesure qu'il se produit. Enfin, le tube de verre qui met en relation le flacon à marbre et l'allonge à bicarbonate de soude, doit être large et taillé en sifflet à sa partie inférieure pour éviter toute obstruction par des gouttes liquides.

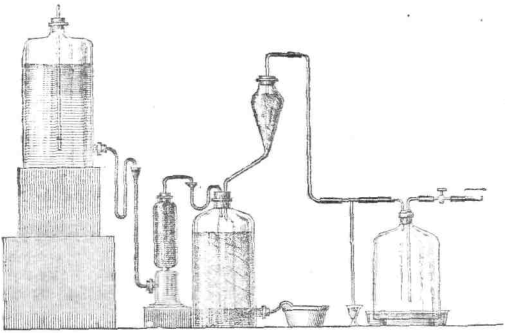


Fig. 32.

Tous les appareils étant disposés comme nous venons de le voir, on fait barboter un mélange d'air et d'acide carbonique à une température donnée dans le ballon qui contient en suspension du carbonate neutre de chaux. Après huit jours l'équilibre existe entre les corps réagissants; le passage de l'acide carbonique ne donne plus lieu à aucune formation de sel soluble. On arrête alors l'expérience et l'on procède à l'analyse de la dissolution formée dans le ballon.

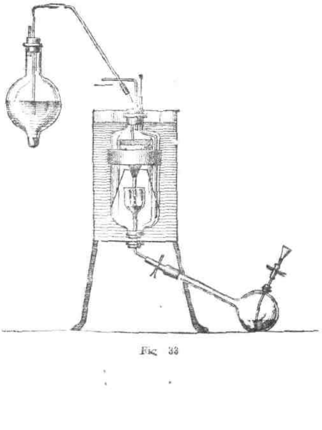


Fig. 33

On a d'abord à obtenir cette dissolution à l'état limpide, et dans ce but il faut la filtrer. Mais pour qu'elle ne subisse pas d'altération, on doit la filtrer dans une atmosphère de même composition que le mélange gazeux employé durant l'expérience et à la température du bain où plonge le ballon. Le filtre dont on fait usage (fig. 33) est contenu dans un récipient fermé à tout accès d'air, où l'on dirige le courant de gaz qui passait précédemment dans le ballon; ce récipient est placé

dans un bain d'eau à la température voulue. On laisse la dissolution se clarifier par repos dans le ballon, lequel est maintenu dans son bain ; on adapte au tube qui descend au fond de ce ballon un tube extérieur de manière à former un siphon. Au moyen de ce siphon et après avoir légèrement soulevé la branche qui pénètre à l'intérieur du ballon en la faisant glisser dans le bouchon, on soutire du liquide clair qu'on fait tomber sur le filtre et qu'on recueille après filtration dans le petit ballon d'un appareil à doser l'acide carbonique, ballon taré, où le vide a été fait et qu'on pèse après remplissage. Dans la dissolution recueillie, on dose l'acide carbonique et la chaux par les procédés ordinaires.

Ces analyses donnent des résultats bruts qu'il s'agit d'interpréter.

Admettons provisoirement, ce que nous allons vérifier, que par suite du passage de l'acide carbonique dans le ballon une partie du carbonate neutre s'est dissoute pour faire un sel acide de chaux dont nous déterminerons la composition exacte.

Dans ces conditions, l'acide carbonique de la dissolution limpide se divise en trois parties : l'une représente de l'acide libre dissous dans le liquide en vertu de la loi d'absorption ; une autre appartient au carbonate neutre qui se dissout dans l'eau sans modification chimique, quantité extrêmement faible, mais appréciable ; la troisième est celle qui entre dans le sel de chaux acide et soluble qui s'est formé au cours de l'expérience à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Quant à la chaux de la même dissolution, elle équivaut à un certain poids de carbonate neutre qui se compose de deux parts : l'une est le carbonate neutre réellement dissous, l'autre le carbonate neutre correspondant au carbonate acide dont nous venons de parler.

Remarquons que la dissolution est toujours, d'une manière absolue, pauvre en chaux ; j'admets donc que les solubilités du carbonate neutre de chaux et de l'acide carbonique libre s'y exercent comme dans l'eau pure. J'ai déterminé tout d'abord avec le plus grand soin ces solubilités dans l'eau et j'ai trouvé à la température de 16° :

Carbonate neutre de chaux.	13^{mg},1 par litre.	
Acide carbonique	1948^{mg},03 id.	à la pression normale.

Calculons, d'après cela, dans chaque expérience, le poids du carbonate neutre et celui de l'acide carbonique libre qui ont été dissous en vertu de leur solubilité propre dans la liqueur ; le premier de ces poids rapporté au litre sera une constante pour toutes les expériences faites à une même température ; le second dépendra, suivant la loi d'absorption des gaz, de la tension de l'acide carbonique dans l'atmosphère employée, et cette tension se déduira aisément de la proportion des deux gaz et de la pression totale de leur mélange dans le ballon à carbonate de chaux.

Bien entendu, on aura à tenir compte dans ce dernier calcul de la pression barométrique observée au moment où chaque expérience prend fin.

L'analyse fournit un certain poids de chaux par litre de la dissolution ; à ce poids correspond un poids A de carbonate neutre. Si de A on retranche 13^{mg},1, on a le poids de carbonate neutre B équivalant au sel calcaire acide.

D'autre part, l'analyse donne l'acide carbonique total contenu dans un litre de la dissolution. Retranchons-en l'acide carbonique correspondant au $13^{mg},1$ de carbonate neutre dissous, soit $5^{mg},76$, et l'acide carbonique libre dissous en vertu de la loi d'absorption et calculé d'après les données qui précèdent. Il nous restera un poids C d'acide carbonique, qui proviendra du sel calcaire acide.

Ceci posé, lorsque dans une série d'expériences on fait varier la tension de l'acide carbonique, en laissant constante la température, on trouve que les deux quantités B et C varient dans un même sens et gardent toujours entre elles un rapport tel qu'elles constituent du bicarbonate de chaux. Nous conclurons :

En présence du carbonate neutre de chaux en excès et d'une atmosphère contenant une proportion constante d'acide carbonique, l'eau dissout à la fois de l'acide carbonique libre, du carbonate neutre et du bicarbonate ;

La dissolution de l'acide carbonique s'effectue comme en l'absence de carbonate et conformément à la loi d'absorption ;

La dissolution du carbonate neutre s'effectue comme dans l'eau pure en l'absence d'acide carbonique.

Quant au bicarbonate, sa proportion dépend, pour une température donnée, de la tension de l'acide carbonique dans l'atmosphère gazeuse et suit une loi mathématique que nous allons examiner.

Si l'on donne à la tension x de l'acide carbonique une série de valeurs croissant en progression géométrique

$$a, \quad ar, \quad ar^2, \; \ldots\ldots \; ar^{\alpha},$$

on trouve qu'il en résulte pour le poids y du carbonate neutre, équivalant au bicarbonate formé par litre de dissolution, une série de valeurs correspondantes qui croissent également en progression géométrique

$$b, \quad bs, \quad bs^2, \; \ldots\ldots \; bs^{\alpha}.$$

Pour une même expérience, on aura :

$$x = ar^{\alpha}, \qquad y = bs^{\alpha}.$$

Eliminons α entre ces deux équations. On a, en prenant les logarithmes :

$$\log \frac{x}{a} = \alpha \log r, \quad \log \frac{y}{b} = \alpha \log s,$$

d'où

$$\frac{\log s}{\log r} \log \frac{x}{a} = \log \frac{y}{b}.$$

On tire de là

$$\left(\frac{x}{a}\right)^{\frac{\log s}{\log r}} = \frac{y}{b},$$

équation de la forme

$$x^m = ky$$

Je détermine m et k de la manière suivante. Ayant les résultats de douze expériences différentes (voir le tableau ci-après), c'est-à-dire douze solutions

présumées de l'équation précédente, je fais concourir à la recherche de m et de k les huit solutions fournies par les expériences de V à XII, laissant de côté à dessein les quatre premières, dans lesquelles les quantités dosées, affectées des mêmes erreurs que les autres et beaucoup plus petites, peuvent être relativement moins exactes.

Dans l'équation $m \log x = \log k + \log y$, déduite de $x^m = ky$, je substitue successivement à x et y les huit solutions dont il s'agit ; j'ajoute membre à membre d'une part les quatre équations d'ordre impair et d'autre part les quatre équations d'ordre pair ainsi obtenues ; je retranche membre à membre la première somme de la seconde ; comptant x en atmosphères et y en grammes, j'obtiens :

$$m = \frac{\Sigma \log y \text{ pair} - \Sigma \log y \text{ impair}}{\Sigma \log x \text{ pair} - \Sigma \log x \text{ impair}} = 0,3787.$$

J'ajoute ensuite membre à membre les huit équations et j'ai :

$$\log k = \frac{m \, \Sigma \log x - \Sigma \log y}{8} = 0,9644;$$

d'où

$$k = 0,9218.$$

Ces valeurs de m et de k peuvent servir à calculer y pour chaque tension x d'après la relation $x^m = ky$.

Le tableau suivant présente la comparaison entre les résultats trouvés pour y par le calcul et ceux que fournit l'expérience directe.

I

DISSOLUTION DU CARBONATE DE CHAUX DANS L'EAU EN PRÉSENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE A LA TEMPÉRATURE DE 16°.

	TENSION de l'acide carbonique en atmosphères ou x.	CARBONATE DE CHAUX correspondant au bicarbonate par litre ou y. Trouvé.	Calculé.	DIFFÉRENCE entre le carbonate trouvé et le carbonate calculé.
	atm.	gr.	gr.	millig.
I.	0,000504	0,0615	0,0612	— 0,3
II.	0,000808	0,0719	0,0732	+ 1,3
III.	0,00333	0,1241	0,125	+ 0,9
IV.	0,01387	0,2100	0,2148	+ 4,8
V	0,0282	0,2834	0,2811	— 2,3
VI	0,05008	0,3469	0,3493	+ 2,4
VII.	0,1422	0,5199	0,5186	— 1,3
VIII	0,2538	0,6503	0,6458	— 4,5
IX	0,4167	0,7748	0,7792	+ 4,4
X	0,5533	0,8724	0,8675	— 4,9
XI	0,7297	0,9589	0,9633	+ 4,4
XII.	0,9841	1,0729	1,0788	+ 5,9

Sauf pour l'expérience IV, les différences, tantôt positives, tantôt négatives, se tiennent entre 1 et 1/2 centième des quantités de carbonate dosées. Elles auraient été réduites encore si l'on avait pris la précaution de maintenir inva-

riable à 1/10 de degré près, ce qui est possible, la température du ballon à carbonate de chaux, tandis qu'en réalité cette température a varié de 15°,5 à 16°,5.

La loi suivant laquelle le carbonate de chaux se dissout dans l'eau sous l'influence de l'acide carbonique à une température très voisine de 16° peut donc se représenter par l'équation

$$x^{0,3787} = 0,9218\,y,$$

x étant la pression de l'acide carbonique exprimée avec l'atmosphère (760mm) pour unité, y étant le poids en grammes du carbonate neutre équivalant au bicarbonate formé par litre de dissolution.

Tout ce qui vient d'être dit au sujet du carbonate de chaux s'applique au carbonate de baryte, sel que j'ai soumis aux mêmes épreuves que le premier et pour lequel j'ai trouvé les résultats résumés ci-après :

Solubilité dans l'eau à 16°	18milligr,6 par litre.
Valeur de m	0,3804
Valeur de k.	0,5347

II

DISSOLUTION DU CARBONATE DE BARYTE DANS L'EAU EN PRÉSENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE A LA TEMPÉRATURE DE 16°.

	TENSION de l'acide carbonique en atmosphères ou y.	CARBONATE DE BARYTE correspondant au bicarbonate par litre ou y. Trouvé.	Calculé.	DIFFÉRENCE entre le carbonate trouvé et le carbonate calculé.
	atm.	gr.	gr.	millig.
I.	0,000504	0,100	0,104	+ 4
II	0,000808	0,1259	0,1245	— 1,4
III	0,00332	0,2145	0,2132	— 1,3
IV	0,01387	0,3687	0,3673	— 1,4
V.	0,0286	0,4844	0,4837	— 0,7
VI	0,0499	0,597	0,5978	— 0,8
VII.	0,1417	0,8978	0,8892	— 8,6
VIII	0,2529	1,121	1,1085	—12,5
IX.	0,4217	1,3425	1,3465	+ 4
X.	0,5529	1,4931	1,4927	— 0,5
XI.	0,7292	1,6451	1,6584	+13,3
XII	0,9816	1,838	1,8569	+18,9

Les différences consignées dans ce tableau sont du même ordre que celles qui ont été relevées pour le carbonate de chaux.

Les valeurs de m pour les deux sels, 0,3787 et 0,3804, sont si voisines qu'on peut, sans erreur sensible, les supposer égales : d'où résulte que pour une même tension d'acide carbonique, le rapport des bicarbonates de chaux et de baryte est constant, quelle que soit cette tension, et inverse de celui des coefficients k. Il est probable que cette conclusion s'étendrait à toute une classe de carbonates.

Dans de nouvelles séries d'expériences, j'ai déterminé l'influence de la température sur la dissolution des carbonates de chaux et de baryte en présence de l'acide carbonique. Je suis arrivé à ce résultat que l'exposant m demeure à peu près constant quand la température croît; mais alors le coefficient k augmente. En se reportant à ce qui précède, on voit que si m est constant, $\frac{\log s}{\log r}$ est constant; c'est-à-dire que l'une des raisons des deux progressions géométriques considérées au début de nos calculs est une puissance constante de l'autre raison.

Je présenterai dans le tableau suivant les principaux résultats numériques que j'ai obtenus à diverses températures :

CARBONATE DE CHAUX.				CARBONATE DE BARYTE.			
Températures.	Solubilité du carbonate neutre dans l'eau en l'absence d'acide carbonique, par litre.	Valeurs de m.	Valeurs de k	Températures.	Solubilité du carbonate neutre dans l'eau en l'absence d'acide carbonique, par litre.	Valeurs de m.	Valeurs de k.
	millig.				millig.		
16°	13,1	0,3787	0,9218	16°	18,6	0,3804	0,5347
30°	14	0,3758	1,2135	30°	23,6	»	»
45°	15,54	0,3777	1,5788	45°	27,7	0,3879	0,7459

Revenons au point de départ de ces recherches. Remarquons que dans les terrains agricoles, où l'atmosphère confinée renferme en moyenne, suivant MM. Boussingault et Léwy, environ 1 p. 100 d'acide carbonique, les eaux doivent contenir par litre, d'après le tableau I, 196 milligrammes de carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique. C'est à peu près ce qu'on trouve dans les eaux de drainage chargées de chaux.

Ce chiffre permet de calculer grossièrement la quantité de carbonate de chaux que perd annuellement un hectare de terre arable par l'infiltration des eaux. Dans une région où il tombe par an une hauteur de pluie de 0^m60 dont un cinquième traverse le sol, un hectare laisse écouler 1200 mètres cubes d'eau, qui à raison de 196 milligrammes par litre emportent 235 kilogrammes de carbonate de chaux.

COMBUSTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE SOL

On se souvient de l'expérience dans laquelle Saussure plaçait du terreau sous une cloche et constatait que la plus grande partie de l'oxygène confiné était bientôt remplacée par de l'acide carbonique. Une combustion lente de la matière organique avait eu lieu. C'était là, pensait-on alors, un fait purement chimique. On sait aujourd'hui que c'est principalement un fait biologique,

c'est-à-dire que la combustion observée est le résultat de la vie de nombreux organismes.

Mais nous ne connaissons en aucune manière les différentes phases du phénomène; nous en constatons le résultat final, sans avoir idée des produits intermédiaires qui prennent naissance.

M. Corenwinder a mesuré l'intensité de la combustion de la matière organique produite dans des conditions particulières. Sous une cloche C (*fig.* 34) dont les bords rodés sont mastiqués sur une plaque de verre dépoli de manière à former un joint étanche, il enferme des matières organiques variées, contenues dans un pot à fleur, terre, fumier, bouse de vache, crottin de cheval, coton, lin, guano. Il fait passer au moyen d'un aspirateur un lent courant d'air dépouillé d'acide carbonique, mesure le volume gazeux aspiré et dose la quantité d'acide carbonique sortant de la cloche. C'est cette quantité qui lui fournit une estimation de l'intensité de la combustion.

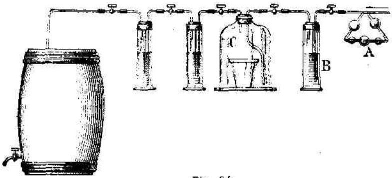


Fig. 34.

Le tube de Liebig A sert à décarbonater l'air ordinaire; l'éprouvette B, contenant de l'eau de baryte est employée comme témoin. Le gaz carbonique sortant de la cloche est arrêté dans une première éprouvette à eau de baryte; la suivante ne doit pas se troubler. L'aspiration est obtenue au moyen d'un tonneau qui est muni à sa partie inférieure d'un robinet et dont l'écoulement constant est réglé à 80 litres en 24 heures (*Annales de chimie et physique*, 1856).

EXPÉRIENCES DE M. CORENWINDER SUR LA COMBUSTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

		ACIDE CARBONIQUE produit en 24 heures par décimètre carré.	CARBONE correspondant à l'acide carbonique par hectare en 24 heures.
		millig.	kilog.
Terre de jardin		100	27
Id. argileuse		58	15,8
La même labourée		76	20,7
Terre argileuse fumée à raison de 3,300 kil. de tourteaux à l'hectare	1er jour	350	95,5
	2e jour	326	89
	3e jour	314	85,7
	4e jour	278	75,9
Bouse de vache fraîche		243	66,3
Fumier de ferme		233	63,6
Crottin frais		100	27,3
Id. après quatre jours		870	237,5

En ce qui concerne la terre végétale, les résultats de M. Corenwinder peuvent s'intérpréter de la manière suivante : une couche d'une épaisseur de 8 centimètres et d'une surface d'un hectare fournirait en 24 heures, dans les conditions des expériences, une quantité d'acide carbonique variant entre 30 et 150 mètres cubes. Les engrais en donneraient bien davantage. Si ces chiffres étaient exacts, une fumure excessive de 200,000 kilogrammes de fumier à l'hectare serait consommée en une année. Ainsi que M. Corenwinder l'a remarqué, le dégagement de l'acide carbonique prend une activité nouvelle lorsqu'on vient à fouiller la terre, enfermée sous la cloche, avec une lame de couteau par exemple, de manière à imiter l'effet du labour ou des binages. En remuant la terre, on favorise donc la combustion. C'est précisément à cette cause qu'il faut attribuer l'exagération des résultats obtenus dans les expériences précédentes. Et en effet, en prélevant l'échantillon de terre employé et en le disposant dans l'appareil, on l'émiette nécessairement. La terre est ainsi mise dans un état qui est plus propice à la combustion et qui n'est pas comparable à l'état naturel.

On explique, en général, l'énergie de la combustion provoquée par l'émiettement de la terre, en disant que cette opération expose à l'action comburante de l'oxygène de l'air de nouvelles molécules organiques qui en avaient été préservées jusqu'alors. Cette raison ne me paraît guère satisfaisante.

L'oxygène gazeux pénètre, en effet, la terre dans toutes ses parties ; on ne saurait produire par l'émiettement un contact plus intime entre lui et la matière organique. Ne vaudrait-il pas mieux placer l'explication cherchée dans ce fait qu'en remuant la terre on favorise l'œuvre des organismes qui sont les agents de la combustion ? On conçoit que dans les milieux liquides les êtres microscopiques puissent se déplacer aisément et porter leur action sur tous les points. Mais dans la terre ils ne jouissent pas de cette facilité de transport ; ils ne trouvent sur la surface des éléments d'une terre moyennement humide que des couches d'eau infiniment minces, peu propices à leur déplacement ; ils agissent donc sur place, et, quand ils ont consommé la plus grande partie des aliments à leur portée, leur travail doit se ralentir. Si l'on émiette la terre, on les répand en des endroits où ils trouvent de nouvelles ressources, où ils se développent et travaillent avec activité. De là le redoublement de la combustion.

Si l'on savait avec quelle rapidité se renouvelle l'atmosphère confinée dans les sols, on pourrait sans doute arriver à une juste mesure de la quantité d'acide carbonique qui s'y produit, en s'appuyant sur la composition de cette atmosphère. Mais rien n'est plus difficile à estimer que ce renouvellement ; aucune appréciation ne comporte plus d'éléments divers et inconnus. Les vents, les variations de la pression barométrique, les différences de température et de niveau dans le relief du sol, etc., sont autant de causes qui provoquent des échanges ou des déplacements de gaz entre notre atmosphère et l'intérieur du sol et dont l'influence est insaisissable.

Il y a, je pense, une manière assez exacte, quoique indirecte, d'évaluer l'activité de la combustion de la matière organique dans un sol. Considérons le domaine de Bechelbronn, au sujet duquel M. Boussingault nous a donné les renseignements les plus précis. La terre y recevait tous les cinq ans 49,000 kilogrammes de fumier par hectare, ce qui équivaut à 7,000 kilogrammes de

matière organique sèche. En outre, les récoltes de cinq années consécutives y laissaient une quantité de résidus représentant 4,400 kilogrammes de la même matiere. Au total, la terre acquérait 11,400 kilogrammes de matière organique sèche, soit 5,700 kilogrammes de carbone en cinq ans. Au bout de ce temps, on peut considérer que tout cet approvisionnement était consommé ; car le régime étudié par M. Boussingault étant établi depuis fort longtemps, on est en droit d'admettre qu'il était arrivé à être périodique, c'est-à-dire que tous les cinq ans la terre se retrouvait dans le même état sans gain ni perte. Les 5,700 kilogrammes de carbone gagnés en cinq ans étant donc brûlés dans le même temps, la quantité brûlée annuellement était sensiblement de 1,100 kilogrammes ; cela équivaut à une production journalière d'environ 6 mètres cubes d'acide carbonique par hectare. Nous sommes loin des chiffres de M. Corenwinder.

COMBUSTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE SOUS-SOL

On conçoit que dans une terre végétale le sol demeure relativement riche en matière organique ; les fumures et les débris des récoltes entretiennent son approvisionnement. Mais dans le sous-sol les apports sont bien plus restreints ; il n'y arrive que des dissolutions presque exclusivement minérales ; il ne s'y enfonce que peu de racines. Le sous-sol n'est pourtant pas dénué de matière organique. Cela résulte d'un grand nombre d'expériences exécutées, surtout en Allemagne et aussi en France, dans le but de rechercher la quantité d'azote combiné existant dans la terre végétale. Voici les résultats qu'a obtenus M. I. Pierre dans la plaine de Caen.

EXPÉRIENCES DE M. I. PIERRE SUR LES PROPORTIONS DE MATIÈRE ORGANIQUE EXISTANT DANS LE SOL ET LE SOUS-SOL

		Azote à l'hectare.
I	Couche superficielle d'une terre de $0^m,20$ d'épaisseur	6.600 kil.
	Couche prise au-dessous de la précédente, de $0^m,25$ d'épaisseur	4.600
II	1° Couche superficielle de $0^m,25$ d'épaisseur	8.660
	2° Couche au-dessous de la première, de $0^m,25$ d'épaisseur	5.000
	3° Id. de la deuxième, de $0^m,25$ d'épaisseur	3.800
	4° Id. de la troisième, de $0^m,25$ d'épaisseur	4.200

D'après ces chiffres, la matière organique est plus abondante dans le sol que dans le sous-sol. Mais la différence est bien moins grande que ne l'indiquerait la disproportion des apports qui sont faits à l'un et à l'autre. On demeure donc convaincu que la matière organique doit se consumer moins vite dans le sous-sol, et par suite s'y conserver plus longtemps.

On ne saurait attribuer ce fait à la difficulté du renouvellement de l'atmosphère confinée dans le sous-sol. Si le ralentissement de la combustion était dû à un manque d'oxygene, cette atmosphère serait beaucoup moins oxygénée que celle du sol, ce qui est contre la réalité. L'expérience directe fournit l'explication cherchée : c'est une propriété inhérente à la matière organique même du sous-sol que de brûler très lentement.

J'ai rempli deux flacons semblables (fig. 35), d'une capacité de 2 litres, l'un avec la terre d'un sol prélevée à Neauphle-le-Château, l'autre avec la terre du sous-sol correspondant prise à 0^{m},60 ou 0^{m},70 de profondeur. Les flacons ont été ensuite fermés avec de bons bouchons et munis de tubes à dégagement débouchant sous le mercure. Le liquide ne tarda pas à s'élever dans les tubes à dégagement. Cela s'explique : en présence de l'eau et du calcaire de la terre, une partie de l'acide carbonique, produit de la combustion de la matière organique, disparaissait en formant du bicarbonate de chaux. Mais l'ascension du mercure fut bien plus rapide pour le flacon contenant le sol que pour l'autre. Si l'on opérait en été à une température voisine de 17°, la diminution du volume gazeux se terminait en trois jours dans le premier flacon ; elle se prolongeait trois mois et demi dans le second. En hiver, entre 4° et 8°, elle durait six jours pour le sol ; après quatre mois et demi elle n'était pas achevée pour le sous-sol. L'ascension du mercure continuait tant qu'il restait de l'oxygène dans l'atmosphère confinée et s'arrêtait ensuite parce qu'il ne se faisait plus d'acide carbonique. Du reste, j'ai vérifié l'interprétation donnée des faits par l'analyse des atmosphères confinées. Ces premiers résultats rendaient bien manifeste l'inégalité existant entre le sol et le sous-sol, quant à la combustion de la matière organique.

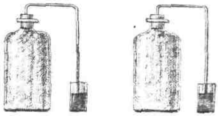


Fig. 35.

D'autres expériences m'ont fourni une mesure de la combustion dans le sous-sol. De la terre provenant d'un sous-sol de Boulogne a été versée dans un ballon de verre dont on a ensuite étiré et recourbé le col (fig. 36). On a déterminé le volume de l'atmosphère confinée en faisant le vide dans le ballon à l'aide d'une trompe à mercure et mesurant l'air qu'on y a laissé rentrer ultérieurement. Enfin l'extrémité du col a été engagée sous le mercure. Un mois après, on a extrait les gaz du ballon et on en a fait l'analyse. Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau suivant.

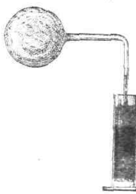


Fig. 36.

COMBUSTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LE SOUS-SOL

1^{kil},365 de sous-sol de Boulogne à 18,4 p. 100 d'humidité.

Température comprise entre 20° et 22°.

	OXYGÈNE.	AZOTE.	ACIDE carbonique.
Gaz introduit dans le ballon le 30 juin	118^{cc}	446^{cc},7	0
Gaz extrait le 2 août	27 ,5	447 ,1	70
Différences.	90 ,05	+ 0 ,4	+ 70

Le volume de l'oxygène disparu l'emporte sur celui de l'acide carbonique formé. Une partie de l'oxygène a donc été employée à brûler de l'hydrogène et de l'azote. Mais ce qu'il importe de constater, c'est qu'après une combustion de trente-trois jours, s'effectuant à une température très favorable, l'atmosphère du sous-sol contenait encore plus d'un quart de l'oxygène primitif, tandis que dans les mêmes conditions, le sol aurait absorbé la totalité de ce gaz en trois jours. Concluons donc que la matière organique du sous-sol possède la propriété de brûler beaucoup moins vite que celle du sol.

D'après ces résultats, on peut calculer grossièrement la quantité de matière organique qui est consumée annuellement dans un sous-sol ordinaire. Un litre de terre tassée contient environ 300 centimètres cubes d'air confiné, soit 60 centimètres cubes d'oxygène pouvant fournir, en brûlant du carbone de l'humus, 60 centimètres cubes d'acide carbonique. Dans les mêmes conditions, une couche de sous-sol de $0^{m}.25$ d'épaisseur présentera à l'hectare un volume de 2.500.000 litres, dont l'atmosphère confinée pourra donner 150,000 litres ou 300 kilogrammes d'acide carbonique après la consommation complète de l'oxygène. Supposons que l'intensité de la combustion soit, comme dans ma première expérience, telle qu'il se consomme en trois mois une quantité d'oxygène égale à celle qui est confinée dans la terre. On voit que la couche de sous-sol dont il s'agit dégagera en une année 1,200 kilogrammes d'acide carbonique, ce qui correspond à une perte de 320 kilogrammes de carbone ou de 650 kilogrammes de matière organique. Ce dernier chiffre est sans doute exagéré; car dans les conditions naturelles la terre du sous-sol n'étant pas émiettée comme dans mon expérience, et la température étant moins élevée, la combustion doit être plus lente. Il est vrai que l'oxygène étant constamment entretenu à un taux à peu près invariable, le phénomène ne doit jamais subir de décroissance, ainsi qu'il arrive dans nos flacons. Quoiqu'il en soit du calcul précédent, il est hors de doute que la combustion est beaucoup moins énergique dans le sous-sol que dans le sol.

La lenteur avec laquelle la matière organique brûle dans le sous-sol, explique comment l'atmosphère qui y est confinée n'est pas, malgré la difficulté de son renouvellement, très appauvrie en oxygène, sauf des cas exceptionnels. Pourquoi le sous-sol est-il moins oxydable que le sol? Cela doit tenir principalement à deux causes. D'abord la majeure partie des matières organiques qu'il reçoit, ont déjà subi une combustion dans la couche arable; ce sont des résidus d'oxydation qui lui sont apportés par les eaux d'infiltration. En second lieu, le sous-sol n'est jamais remué; ni les binages, ni les labours ne l'atteignent; or nous savons l'influence de ces opérations sur l'activité de la combustion.

Il résulte de ce qu'on vient de voir que lorsqu'on veut conserver un échantillon de terre arable sans qu'il subisse d'altération, on doit tout d'abord le dessécher. En présence de l'humidité, l'oxygène se consomme rapidement, et les phénomènes de réduction commencent : l'acide nitrique disparaît, la matière azotée de l'humus donne de l'ammoniaque, le peroxyde de fer se transforme en protoxyde; la terre est profondément modifiée.

NITRIFICATION

Pendant la combustion de la matière organique qui a lieu dans les sols, l'oxygène ne se porte pas seulement sur le carbone de cette matière pour former de l'acide carbonique. Il s'attaque aussi à l'azote des substances azotées et donne de l'acide nitrique. Ce dernier phénomène, qu'on désigne sous le nom de nitrification, offre une grande importance pour l'agriculture. En passant, en effet, à l'état d'acide nitrique, l'azote, aliment essentiel des plantes, devient assimilable, tandis qu'engagé dans les composés organiques, il n'est d'aucune utilité pour la végétation.

Dans des circonstances particulières que nous apprendrons à connaître, et qui se trouvent réunies dans certaines contrées, la nitrification naturelle prend une activité exceptionnelle. Les dissolutions du sol sont alors très riches en nitrates. Si le sol renferme en proportion suffisante de la potasse, du nitrate de potasse se forme en abondance, et, quand vient l'époque de la sécheresse, la dissolution de ce sel, appelée par capillarité dans la couche superficielle, s'y évapore en produisant des efflorescences cristallines. Telle est l'origine du nitrate de potasse qu'on rencontre en si grande quantité dans certaines parties de l'Inde. Pour extraire ce sel, il suffit de balayer les terres qui le contiennent, d'épuiser par l'eau les matériaux recueillis, puis de traiter les dissolutions obtenues par des lessives de cendres, qui sont riches en carbonate de potasse et qui précipitent à l'état de carbonates la chaux et la magnésie. La plus grande partie du salpêtre consommé en Europe pour la fabrication de la poudre a été pendant longtemps tirée de l'Inde, et particulièrement de la vallée du Gange, où on le préparait par ce procédé désigné sous le nom de houssage. En Espagne, on trouve aussi dans de nombreuses localités, et spécialement dans les environs de Saragosse, des sols qui produisent du nitre en abondance. L'une des nitrières les plus riches qu'on connaisse est celle de Tacunga, située en Amérique sous l'équateur, et dont M. Boussingault a fait une étude détaillée. La terre de Tacunga, comme celles de toutes les nitrières naturelles, est riche en matières organiques et en composés potassés. La présence d'une forte proportion de ces composés est une condition de la production du nitre sous forme d'efflorescence ; les nitrates de soude, de chaux, de magnésie, ne sauraient se montrer sous cette forme, parce qu'ils sont déliquescents. Le nitre prend encore naissance en grande quantité dans certaines localités de l'Égypte et de l'Algérie ; les nitrières s'y forment parmi des décombres de villages ou dans des grottes où les troupeaux cherchent un abri pendant l'hiver ; le sol de ces endroits, fortement imprégné de déjections animales, est éminemment propice à la nitrification. Le même phénomène se produit en général, mais avec moins d'intensité, dans les caves, dans les cavernes, où les dissolutions du sol s'infiltrent et viennent abandonner des efflorescences de nitre sur les parois. Dans le sol des villes, ces dissolutions ont souvent une richesse extraordinaire ; M. Boussingault a trouvé jusqu'à 2 grammes de nitre par litre dans des eaux de puits de Paris. Les matériaux de démolition provenant des caves et des rez-de-chaussée sont souvent assez salpêtrés pour se prêter

à une exploitation régulière. On s'est procuré pendant longtemps du salpêtre par ce moyen. Les matériaux étaient placés dans des rangées de tonneaux communiquant les uns avec les autres, et lessivés méthodiquement. Les lessives contenaient, en dehors du nitrate de potasse, des nitrates de chaux et de magnésie, qu'on convertissait en sel potassé en les traitant soit par du carbonate de potasse, soit par un lait de chaux puis du sulfate de potasse. On a cru que les pierres, les mortiers, avaient, en vertu de leur porosité, la propriété de favoriser la nitrification ; il est aujourd'hui, on le verra, bien démontré que ces matières ne sont que des excipients où les solutions nitrées se concentrent par évaporation.

On trouve dans l'Amérique du Sud un certain nombre de gisements de nitrate de soude. Le plus important, connu depuis plusieurs siècles et exploité seulement depuis 1830, est celui de la province de Tarapaca, au Pérou. Comme il ne pleut jamais dans cette contrée, le nitrate formé s'y conserve à une faible profondeur. Le nitrate de soude du Pérou, converti en matière de potasse au moyen du chlorure de potassium, a aujourd'hui presque complètement remplacé en Europe le salpêtre de l'Inde.

Avant qu'on empruntât exclusivement le nitre aux gisements naturels, on en fabriquait artificiellement. Les matières employées à cette fabrication étaient des terres riches, bien fumées, et du fumier avec lequel elles étaient stratifiées de façon à favoriser l'aération de la masse. On ajoutait des cendres, et l'on maintenait le mélange humide en l'arrosant avec des urines ou des eaux ménagères. Pour faciliter la circulation des liquides et de l'air, on disposait entre les assises des claies d'osier et l'on faisait pénétrer à l'intérieur des tuyaux d'arrosage percés de trous. Après deux ans environ, les matières s'étaient fortement salpêtrées; elles étaient alors lessivées, puis remises en tas avec de nouvelles quantités de substances organiques et potassées. On extrayait le salpêtre brut des lessives par évaporation, puis on le raffinait. Cette fabrication est aujourd'hui complètement abandonnée dans nos pays.

Nous avons parlé des cas où la nitrification naturelle se produit avec une intensité exceptionnelle en donnant naissance à des dépôts de nitrates susceptibles d'être exploités. Mais le phénomène n'est pas limité à ces cas ; il est très général. Il s'accomplit d'une manière permanente au sein de toute terre végétale, à l'exception des terres acides; en sorte qu'on peut comparer la surface des continents à une immense nitrière. La nitrification donne lieu d'ordinaire à la production de nitrates déliquescents de chaux et de soude qui ne peuvent se montrer visiblement sous forme d'efflorescences salines; elle n'en joue pas moins son rôle à l'égard des végétaux en transformant l'azote non assimilable des débris organiques en des produits éminemment assimilables.

Comment l'acide nitrique prend-il naissance dans les circonstances qu'on vient de mentionner? La pratique des opérations des nitrières apprenait que la présence des matières organiques riches en azote était nécessaire à la production du nitre ; il était donc naturel de penser que c'était l'azote de ces matières qui fournissait l'acide nitrique. Mais aucune démonstration directe de ce fait n'avait été donnée. Longchamp pensait que l'azote gazeux de l'atmosphère venait se brûler dans les sols en voie de nitrification. Il invoquait, pour expli-

quer cette combustion, la porosité du milieu ; il prêtait à la terre végétale la propriété de condenser abondamment les gaz et par suite de présenter l'azote et l'oxygène l'un à l'autre dans un état où leurs affinités chimiques étaient exaltées et où ils devenaient capables de se combiner directement. Cette hypothèse pèche par la base : la terre ne condense pas les gaz, ainsi qu'on l'a vu. J'ai d'ailleurs montré par des expériences spéciales que la porosité n'a aucune influence sur la nitrification.

On a demandé aussi l'explication cherchée à de prétendus phénomènes chimiques d'entraînement. On a admis que dans la combustion de la matière organique l'azote de l'air était entraîné avec le carbone à s'unir à l'oxygène. Il est difficile d'imaginer l'azote subissant l'exemple du carbone. Les réactions chimiques sont, d'ordinaire, subordonnées d'une manière absolue aux propriétés des corps en présence, non à telle ou telle circonstance indépendante de ces propriétés. Il est vrai que, lorsqu'on fait détoner dans l'eudiomètre des gaz combustibles avec un excès d'oxygène en présence de gaz azote, on détermine la combustion d'une partie de cet azote si la proportion du mélange inflammable dépasse une certaine limite. Dans sa célèbre expérience sur la synthèse de l'eau, Lavoisier, qui n'avait pas complètement éliminé l'azote de ses appareils, a obtenu une notable proportion d'acide nitrique. M. Chevreul et plusieurs autres savants ont aussi constaté la formation de produits nitreux dans la combustion vive du charbon, de l'huile, des matières organiques en général. Mais il faut vraisemblablement rapporter ces faits à l'élévation de la température, non à des entraînements. On sait qu'à une température élevée l'azote acquiert une activité chimique remarquable ; il peut alors se combiner directement au titane, par exemple.

Pour trancher la question du mode de formation de l'acide nitrique dans le phénomène de la nitrification, M. Boussingault a eu recours à l'analyse chimique. Voici la méthode dont il a fait usage :

De la terre est abandonnée à la nitrification dans un récipient clos pendant plusieurs années ; on y détermine les taux d'acide nitrique, d'azote total et de carbone avant et après l'expérience. Des variations constatées pour les deux premières quantités, on déduira combien s'est formé de nitre et s'il y a eu emprunt d'azote par la terre à l'atmosphère confinée ; la comparaison de ces deux variations devra éclairer sur la nature du phénomène étudié. En même temps la diminution du carbone donnera une mesure de la combustion de la matière organique.

Il était nécessaire, dans ces recherches, de s'opposer au renouvellement de l'atmosphère du récipient, afin d'éviter l'introduction de l'ammoniaque et de l'acide nitrique aériens. Il était également nécessaire de prolonger pendant plusieurs années les expériences ; car supposons que dans 1 kilogramme de terre contenant 2 grammes d'azote total il se forme en un an 200 milligrammes d'acide nitrique, ce qui correspond à une nitrification assez active ; ces 200 milligrammes équivalent à 52 milligrammes d'azote, lesquels représentent environ 1/40 de l'azote total primitif ; cette fraction, qui constitue la variation qu'on pourrait observer après un an, est trop faible pour permettre de tirer une conclusion. Enfin pour que l'oxygène ne fît pas défaut, l'atmosphère confinée

devait offrir un grand volume ; à cet effet, M. Boussingault employa comme récipient des ballons d'une centaine de litres.

La terre en expérience était mêlée avec du sable, qui avait pour fonction de diviser la masse et de la rendre plus perméable au gaz. Le mélange renfermait en outre de l'eau ; sa composition exacte était :

Terre du Liebfrauenberg riche en humus	100 grammes.
Sable quartzeux	300
Eau	56

Voulant examiner si le concours d'une combustion chimique pouvait exercer par entraînement une influence sur l'intensité de la nitrification, M. Boussingault mêla intimement à un second lot de matières semblables au précédent 5 grammes de cellulose pure, substance qui brûle lentement dans l'oxygène.

Les expériences durèrent de 1860 à 1871. Les résultats qu'elles fournirent sont consignés ci-après :

RECHERCHES DE M. BOUSSINGAULT SUR LA NITRIFICATION DE LA TERRE VÉGÉTALE

	AZOTE TOTAL.	ACIDE nitrique.	AZOTE équivalant à l'acide nitrique.	CARBONE.
I. — Terre sans cellulose.				
	millig.	millig.	millig.	millig.
Avant l'expérience en 1860	472,2	2,9	0,75	3,663
Après l'expérience en 1871	450,0	617,5	160,00	3,067
Différences	—22,2	+614,6	+159,25	—0,596
Rapport de l'azote nitrifié à l'azote total	$\frac{34}{100}$			
Rapport du carbone brûlé au carbone total	$\frac{16}{100}$			
II. — Terre avec 5 grammes de cellulose.				
Avant l'expérience en 1860	472,2	2,9	0,75	5,855
Après l'expérience en 1871	464	562	145,7	3,358
Différences	—8,2	+559,1	+144,95	—2,527
Rapport de l'azote nitrifié à l'azote total	$\frac{31}{100}$			
Rapport du carbone brûlé au carbone total	$\frac{43}{100}$			

L'azote total de la terre n'a pas augmenté ; donc le nitre qui a pris naissance ne s'est pas formé aux dépens de l'azote gazeux de l'atmosphère confinée ; c'est l'azote de la matière organique qui a été nitrifié, à moins toutefois qu'on ne veuille admettre, ce qui est bien compliqué, que cette matière a exhalé un certain volume d'azote gazeux en même temps qu'elle en a emprunté à l'atmosphère un égal volume pour le nitrifier.

L'apparition du nitre a eu lieu parallèlement à la disparition de la matière organique, ainsi que le montrent les variations de carbone : nouvelle preuve en faveur de la production du nitre aux dépens de l'azote de cette matière.

Dans la deuxième expérience, bien que le poids du carbone brûlé ait été beaucoup plus fort que dans la première, c'est-à-dire que la combustion ait atteint une activité beaucoup plus grande, la nitrification ne s'en est en rien accrue; ce qui tend à démontrer que les phénomènes dits d'entraînement n'y prennent aucune part.

La petite perte subie par l'azote total provient d'un faible dégagement de ce gaz qui accompagne souvent la décomposition de la matière organique.

D'après les résultats des recherches de M. Boussingault, il est rationnel de penser que la nitrification se fait aux dépens de l'humus, substance que l'on rencontre dans tous les sols où ce phénomène s'accomplit.

Étude des diverses conditions de la nitrification dans la terre végétale.

L'observation des faits naturels et industriels a montré que la nitrification ne s'accomplit dans un milieu que s'il satisfait à un certain nombre de conditions que voici :

1° La présence d'une matière azotée est nécessaire; c'est, en effet, cette matière qui fournit l'élément à brûler, l'azote;

2° Le gaz comburant, l'oxygène, est également nécessaire;

3° Il faut que l'acide nitrique rencontre, en prenant naissance, une base capable de le saturer, la chaux d'un carbonate calcaire par exemple; les terres de bruyère, qui sont acides, ne donnent jamais lieu à aucune production d'acide nitrique; encore l'alcalinité du milieu doit-elle être très faible; les expériences de M. Boussingault sur le chaulage ont appris qu'une dissolution de chaux caustique est bien trop forte;

4° La nitrification exige, pour se produire, un certain degré d'humidité du milieu ; une terre sèche ne nitrifie jamais ;

5° Elle exige encore une température comprise entre des limites déterminées.

Enfin il résulte de recherches que j'ai faites, il y a quelques années, en collaboration avec M. Müntz, que la nitrification ne peut s'opérer sans le concours d'un petit être organisé, le ferment nitrique.

Nous allons étudier tour à tour toutes ces conditions, de manière à bien séparer la part d'influence de chacune d'elles. Suivant la méthode générale d'investigation scientifique, nous ne ferons varier successivement qu'une seule condition à la fois, celle dont nous voudrons saisir les effets, en laissant constantes toutes les autres.

Influence de l'oxygène. — Des lots identiques d'une même terre sont placés dans des allonges et traversés par des courants gazeux d'une richesse variable en oxygène. Dans les conditions naturelles, la terre n'est jamais soumise au contact d'atmosphères plus oxygénées que l'air normal. On n'aura donc à employer dans les expériences que des mélanges d'air étendu d'un gaz inerte, d'azote par exemple.

Un dispositif analogue à celui que j'ai décrit à propos de l'étude de

dissolution du carbonate de chaux m'a servi encore à préparer d'une manière continue des mélanges gazeux de composition invariable et à les faire passer à travers les lots de terre en expérience. J'ai seulement modifié les trompes. Celles-ci n'ont besoin de débiter, dans le cas présent, que trois ou quatre litres par vingt-quatre heures pour maintenir constante les atmosphères des allonges. Au lieu de diminuer outre mesure leurs dimensions ou la quantité d'eau qui les alimentent, j'ai trouvé préférable de les disposer de manière à les faire fonctionner non plus d'une manière continue mais par intermittences. Elles ont dès lors la forme représentée figure 37. Leur partie inférieure A a une capacité relativement grande; le tube de verre est assez large en cet

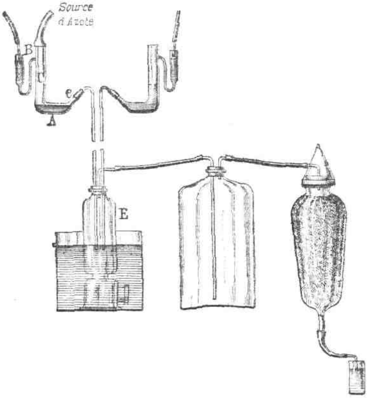


Fig. 37.

endroit pour que l'eau ne puisse en occuper toute la section par capillarité. C'est seulement lorsque l'eau, qui arrive sans interruption par B, atteint le point e, où la section se rétrécit, qu'elle embrasse tout le tube et fait piston. Bientôt son niveau est assez élevé pour que le siphon s'amorce. Le gaz qui remplit ce siphon est refoulé dans l'éprouvette à pied E. En même temps le tube A se vide et le siphon se désamorce. L'eau continuant à s'introduire par B, le même jeu recommence. Pour faire varier la quantité de gaz fourni dans un temps donné par cet appareil, on dispose de plusieurs éléments, savoir : la capacité de la partie A, le diamètre en C, le diamètre et la longueur du siphon le débit de l'eau ; le plus simple est de construire toutes les trompes employées sur un même modèle et de ne régler leur travail que par l'eau d'alimentation.

Pour préparer un mélange d'azote et d'air, on emploie deux trompes fournissant chacune l'un des deux gaz et montées toutes deux sur une même éprouvette

à pied E. On leur donne des débits convenables en leur distribuant l'eau d'un tourniquet hydraulique. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer à propos d'une disposition semblable employée dans l'étude de la dissolution du carbonate de chaux, la constance de la composition du mélange gazeux est assurée, alors même que de légères variations surviendraient dans la quantité d'eau fournie au tourniquet. J'ai d'ailleurs vérifié le fait par l'expérience directe.

L'éprouvette E porte un tube de sortie conduisant le mélange gazeux dans un vase d'une dizaine de litres qui sert de volant et communique avec une des allonges renfermant la terre.

On emploie autant de systèmes de deux trompes qu'on veut obtenir de mélanges différents. Toutes les trompes sont alimentées par le même tourniquet.

L'ensemble de cette disposition a fonctionné pendant des années avec une régularité parfaite.

On prépare commodément l'azote en faisant passer de l'air sur des copeaux de cuivre imbibés d'acide chlorhydrique. L'oxygène de l'air est fixé :

$$O + Cu + HCl = HO + CuCl.$$

L'acide chlorhydrique est débité goutte à goutte par un flacon de Mariotte A (fig. 38). Le cuivre est contenu dans une allonge B ouverte à sa partie inférieure. Lorsqu'une trompe à azote produit une aspiration, l'air appelé s'introduit par le bas de l'allonge et abandonne dans celle-ci son oxygène. L'azote restant passe dans un grand flacon C, qui est rempli de ponce saupoudrée de chaux éteinte, et dans lequel il se dépouille de l'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner; il se rend de là dans la trompe.

Fig. 38.

Il reste quelques millièmes d'oxygène avec l'azote. Cela n'a d'importance que dans un cas, dont je parlerai, celui où l'on veut faire passer de l'azote pur à travers la terre. Pour dépouiller complètement l'air de son oxygène, on lui fait alors traverser un tube de porcelaine contenant de la planure de cuivre et maintenu à la température du rouge sombre. L'appareil de chauffage est un four à gaz ordinaire.

Il faut éviter que le tube de porcelaine ne soit porté au rouge vif, parce qu'à cette température le cuivre se concrète et devient moins propre à l'absorption de l'oxygène. Or la pression du gaz d'éclairage varie beaucoup dans une même journée; le chauffage étant convenablement réglé pour la pression la plus faible, pourrait devenir trop énergique à certains moments. Je remédie à cet inconvénient en faisant passer le gaz dans un gazomètre spécial qui règle la pression (fig. 39). Au centre du dôme A est suspendu par un fil, un tube de verre, en forme de cône allongé, qui traverse l'orifice *o* d'arrivée du gaz. Si

la pression croît, le dôme et le tube effilé s'élèvent; la section libre de l'orifice et en même temps l'accès du gaz diminuent; la pression tend à baisser. Dans le cas contraire, la pression tend à monter. Ainsi l'amplitude des variations est considérablement restreinte.

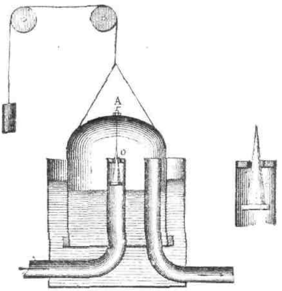


Fig. 39.

Tous les appareils marchent d'une manière continue, jour et nuit, et la régularité de leur fonctionnement est assuré. Dans des expériences de longue durée, il est toujours désirable d'éviter des manipulations incessantes qui deviennent bientôt fastidieuses et sont des sources d'erreur, et d'avoir recours à des mécanismes automatiques. L'opérateur n'a plus ainsi qu'à exercer un contrôle très simple, qui lui permet de vaquer à d'autres travaux. Je me suis souvent appliqué à réaliser ces conditions, dans le cas présent en particulier.

Lorsqu'on veut laisser fonctionner la nuit et sans surveillance des appareils de chauffage au gaz, il faut prendre des précautions pour écarter tout danger d'incendie. Il peut arriver que la flamme des becs à gaz descende à l'intérieur de ces becs, chauffe la rampe et fasse fondre le tuyau de caoutchouc qui amène le gaz. Dès lors une grande flamme peut s'allumer à l'extrémité de ce tuyau et mettre le feu aux objets voisins. Pour éviter cet accident, on remplacera le tube de caoutchouc par un tuyau de plomb, et, par surcroît de précaution, on fera plonger ce tuyau dans une terrine pleine d'eau. Si le feu, en faisant fondre le tuyau de proche en proche arrivait jusqu'à l'eau de la terrine, il s'y arrêterait.

Voici maintenant les résultats que m'ont donnés les expériences exécutées dans le but de déterminer l'influence de l'oxygène sur la nitrification. Après ce qui a été dit, on comprendra comment ont été dirigées les opérations.

INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LA NITRIFICATION

(du 5 juillet au 7 novembre.)

Composition des mélanges gazeux	oxygène p. 100	1,5	6	11	16	21
	azote	98,5	94	89	84	79
Quantité d'acide nitrique formée dans 1 kilog. de terre (à 15,9 p. 100 d'humidité) du 5 juillet au 7 novembre.		millig. 45,7	millig. 95,7	millig. 131,5	millig. 246,6	millig. 162,6

NOTA. — Il est très probable que les chiffres 246,6 et 162,6 ont été intervertis par suite d'une erreur.

Le sens dans lequel agit l'oxygène n'est pas douteux, l'activité de la nitrification croît avec la proportion de ce gaz.

Influence de l'absence de l'oxygène. — *Destruction des nitrates.* — Dans les

expériences précédentes, un des lots de terre n'a reçu que de l'azote pur. Non seulement il ne s'y est point formé d'acide nitrique, mais celui qui y préexistait a été détruit.

La question de la destruction des nitrates dans les sols présente un intérêt considérable pour l'agriculture. Suivant leur mode de décomposition, suivant qu'ils donneront naissance à des gaz qui se dégageront dans l'atmosphère ou à de l'ammoniaque qui sera retenu en vertu du pouvoir absorbant, les nitrates seront perdus ou conservés sous une autre forme pour la végétation.

M. Kuhlmann a démontré par des expériences bien connues que l'acide nitrique peut être transformé en ammoniaque sous des influences réductrices. Dans un appareil à préparer l'hydrogène, contenant du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau, on introduit un nitrate ; il est réduit complètement et transformé en ammoniaque.

M. Kuhlmann, admettant que le sous-sol est un milieu privé d'oxygène, pensait que les nitrates, qui y sont entraînés par les eaux pluviales, y subissaient la même réduction, donnaient de l'ammoniaque qui regagnait le sol et était assimilé par les racines des plantes. Il expliquait ainsi les bons effets du nitrate de soude employé comme engrais.

A l'époque où M. Kuhlmann faisait ses expériences, on croyait que l'azote ne pouvait être absorbé par les racines qu'à l'état d'ammoniaque. Il fallait donc admettre qu'il s'effectuait dans la terre une transformation de l'acide nitrique en ammoniaque, pour expliquer l'efficacité du nitrate de soude, laquelle était bien démontrée par des expériences pratiques. Mais aujourd'hui on sait que les végétaux assimilent aussi l'azote à l'état d'acide nitrique. L'hypothèse de M. Kuhlmann devient donc inutile. Il y a plus, elle est en désaccord avec les faits. Elle est fondée sur l'existence d'une atmosphère réductrice dans le sous-sol. Or le plus généralement l'atmosphère du sous-sol est oxygénée.

Le mode de décomposition des nitrates varie extrêmement suivant la nature du milieu réducteur. Dans la fermentation du jus de betterave, les nitrates réduits donnent principalement du bioxyde d'azote ; dans les mêmes circonstances, les nitrates du jus de tabac dégagent principalement du protoxyde d'azote ; dans d'autres cas, il se forme de l'acide nitreux, de l'azote ou même de l'ammoniaque.

J'ai cherché à savoir par l'expérience comment les nitrates se décomposent dans la terre végétale privée d'oxygène. J'ai enfermé dans un vase une dizaine de kilogrammes de terre additionnée de quelques grammes de salpêtre. La quantité d'air contenue dans le vase au commencement de l'expérience était connue ; on la déterminait en faisant d'abord le vide dans l'appareil, puis mesurant l'air qu'on y laissait rentrer. Un tube à dégagement adapté au vase permettait de recueillir les gaz qui pourraient s'échapper. L'oxygène confiné fut rapidement consommé. Puis on observa un dégagement gazeux. Les gaz sortis du vase étaient réunis à ceux qui y restaient finalement et qu'on extrayaient en totalité par le vide. L'analyse du mélange montra que l'atmosphère s'était enrichie d'une quantité d'azote un peu supérieure à celle qui correspondait au poids total de salpêtre employé. La destruction de la matière organique azotée avait fourni quelque peu de ce gaz.

DÉCOMPOSITION DU SALPÊTRE DANS LA TERRE VÉGÉTALE EN L'ABSENCE DE L'OXYGÈNE GAZEUX.

Poids de la terre à 18.2 p. 100 d'humidité				11k,4
Id. du salpêtre incorporé				7gr,5
Atmosphère confinée			Oxygène	1lit,017
			Azote	3 ,873
Acide nitrique initial total	4gr,010		Acide disparu	4gr,010
— final	0			
Ammoniaque initiale	0gr,154		Ammoniaque formée	0 ,192
— finale	0 3,46			
Analyse des gaz extraits après la destruction des nitrates			Azote	4lit,898
			Acide carbonique	3 ,573
Azote gazeux initial	3lit,873			4 ,701
Azote du salpêtre	0 ,828			
Azote gazeux final				4 ,898
Gain d'azote gazeux				0 ,197

Ainsi, dans les circonstances de l'expérience, les nitrates donnent en se décomposant de l'azote gazeux. Cet azote est perdu pour les plantes. Mais heureusement le cas est rare où l'atmosphère confinée dans la terre végétale est réductrice. Une terre privée d'oxygène gazeux devient bientôt impropre à la végétation. C'est là le danger que présentent les inondations prolongées, naturelles ou artificielles. Elles s'opposent au renouvellement de l'atmosphère des sols; au bout de quelque temps, l'oxygène consommé par la matière organique, y a disparu, et, la respiration des racines étant suspendue, les plantes meurent.

Des travaux récents de MM. Gayon et Dupetit d'une part et de l'autre MM. Dehérain et Maquenne viennent de préciser les faits dans la question qui nous occupe. D'après ces savants, la décomposition des nitrates a pour agents des organismes microscopiques. Ces êtres sont variés; les uns ne mènent la destruction que jusqu'à la formation de nitrites; d'autres la poussent plus loin et fournissent respectivement les divers oxydes de l'azote gazeux ou l'ammoniaque.

Influence de l'humidité. — Si l'on abandonne à la nitrification spontanée plusieurs lots d'une même terre, contenant des quantités d'eau variables, on constate que le poids d'acide nitrique produit croît avec le taux d'humidité. Une terre complètement sèche ne nitrifie pas. Ces résultats seront expliqués plus loin, quand on saura quel est l'agent de la nitrification.

Il est bien évident que l'humidité ne favorise la nitrification qu'autant que la terre n'est pas noyée; autrement le renouvellement de l'oxygène gazeux est gêné. Le maximum d'intensité du phénomène a lieu lorsque la terre est imbibée au maximum mais bien ressuyée.

INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ SUR LA NITRIFICATION.

	I	II	III	IV
Taux p. 100 d'humidité	9,3	14,6	16	20
Acide nitrique formé dans 1 kil. de terre, du 29 mai 1870 au 30 juin 1871	157mg	172mg	397mg	478mg
Acide formé du 30 juin 1871 au 4 janvier 1872	28,9	48,8	53	86,6

Influence de la température. — La nitrification est presque nulle à 5°; elle atteint son maximum d'intensité à 37°; elle cesse à partir de 55°. Nous reviendrons sur ce sujet.

Observons en passant que lorsque des pluies abondantes surviennent en été, deux des conditions les plus efficaces, l'humidité et la chaleur, se trouvent réunies pour favoriser la nitrification dans la terre végétale. C'est sans doute en partie à l'activité exceptionnelle du phénomène qu'il faut attribuer la poussée qu'éprouve la végétation dans ces circonstances.

Influence de l'alcalinité. — Comme nous l'avons dit déjà, la nitrification ne se produit jamais dans les terres acides de forêt ou de bruyère. Elle n'est possible que dans un milieu légèrement alcalin. M. Boussingault a remarqué que la nitrification est suspendue dans une terre qui vient d'être chaulée ; c'est qu'une dissolution de chaux est un milieu trop alcalin.

Engagée dans un bicarbonate, la chaux se trouve dans l'état le plus convenable. Pour en faire varier la proportion, j'ai fait passer dans différents lots de terre des atmosphères plus ou moins riches en acide carbonique. Le taux de bicarbonate dissous variait dans le même sens que cet acide. J'ai reconnu qu'une très petite quantité de ce bicarbonate, correspondant à quelques millièmes d'acide carbonique dans l'atmosphère confinée, est suffisante pour que la nitrification ait lieu ; au delà l'activité du phénomène n'augmente pas.

INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ OU DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LA NITRIFICATION.

	I	II	III	IV
Taux p. 100 d'acide carbonique dans le mélange gazeux introduit dans les allonges. .	0	1,3	3,5	9
Acide nitrique dans 1 kil. de terre desséchée. . . { 8 février.	174mg,6	174mg,6	174mg,6	174mg,6
{ 15 avril	360	422	421	425
Gain	185 ,4	247 ,4	246 ,6	250 ,4

La nitrification s'est produite avec la même intensité quand on a employé le taux de 1,3 p. 100 d'acide carbonique et les taux supérieurs. Elle n'a même pas subi une décroissance extrêmement considérable quand on a fait passer de l'air pur, complètement dépouillé d'acide carbonique, c'est-à-dire quand la terre n'a renfermé que l'acide carbonique qui s'y produisait spontanément, dilué encore par suite du renouvellement de l'air.

Il y a donc toujours assez d'acide carbonique dans l'atmosphère confinée des sols pour fournir plus de bicarbonate qu'il n'en faut à la nitrification, puisque cette atmosphère contient environ 1 p. 100 d'acide carbonique.

Dans les expériences dont je viens de parler, j'obtenais de l'air complètement décarbonaté en le faisant passer sur de la ponce saupoudrée de chaux éteinte.

Influence de la matière organique. — Lorsqu'à des poids égaux de sable on incorpore des quantités croissantes d'une matière organique azotée (matière noire, terreau ou terre riche en humus), la quantité d'acide nitrique formé est proportionnelle à celle de la matière organique employée. Mais la nitrification

varie, d'une terre à une autre, non pas seulement avec le taux de la matière organique, mais avec sa nature et son état de décomposition plus ou moins avancée; en sorte que, si l'on compare entre elles des terres quelconques, la nitrification n'est plus proportionnelle à la quantité réelle de la matière organique.

INFLUENCE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Nitrification de la matière humique soluble dans les alcalis et employée à l'état d'humate de chaux.

		I	II	III
Sable contenant 1/30e de calcaire		1k	1k	1k
Matière organique de l'humate		0	2gr,13	4gr,26
Azote de cette matière		0	0 ,117	0 ,235
Acide nitrique.	Le 25 mai 1870	0	0	0
	Le 28 juin 1871	0,004	0,057	0,116
	Le 15 avril 1872	0,008	0,065	0,140

Influence de la lumière. — De la terre végétale a été introduite dans un appareil formé de deux vitres en verre parallèles, montées sur un cadre en bois et distantes l'une de l'autre d'environ 1 centimètre; elle a été exposée sur une fenêtre regardant au midi. Un autre appareil, ne différant du premier qu'en ce qu'on avait collé sur les vitres un papier noir épais interceptant complètement la lumière, fut placé dans les mêmes conditions. Au bout d'un mois, l'analyse n'a révélé qu'une différence à peine sensible entre les quantités d'acide nitrique formées dans les deux appareils. La terre exposée à la lumière en contenait un peu moins que l'autre. Il s'y était, en effet, produit en petite quantité une mousse verte qui avait dû lui emprunter de l'acide nitrique pour son développement.

L'influence de la lumière ne paraît donc pas appréciable.

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE SUR LA NITRIFICATION

	POIDS DE LA TERRE après dessiccation.	ACIDE NITRIQUE initial.	ACIDE NITRIQUE après un mois.	ACIDE NITRIQUE formé en un mois.
	kil.	millig.	millig.	millig.
A la lumière	1	15,6	89	73,4
A l'obscurité	1	15,6	92	76,4

Influence d'autres conditions. — Les sels, tels que sulfates, chlorures, nitrates de chaux, de magnésie, de potasse, de soude, contenus dans la terre végétale, n'ont aucune action sur le phénomène de la nitrification, alors même que leur proportion a été exagérée à dessein. Le tableau suivant en fournit la preuve. On peut en conclure que le nitre déjà formé dans une terre n'y entrave pas la nitrification ultérieure.

INFLUENCE DES SELS CONTENUS DANS LA TERRE VÉGÉTALE SUR LA NITRIFICATION.

	POIDS de la terre humide à 15 p. 100 d'eau.	ACIDE nitrique contenu primitivement dans la terre.	SEL AJOUTÉ A LA TERRE.		ACIDE nitrique contenu dans le sel ajouté.	ACIDE nitrique initial total.	ACIDE nitrique final après 13 mois.	ACIDE nitrique produit en 13 mois.
	kilog.	millig.		millig.	millig.	millig.	millig.	millig.
I	1	195	Nitrate de chaux	135,4	105	300	482	183
II	1	195	Id. Id.	393,6	305	500	665	165
III	1	195	Id. de potasse	167	105	300	482	182
IV	1	195	Id. Id	485	305	500	673	173
V	1	195	Chlorure de calcium	92	»	195	387	192
VI	1	195	Id. Id.	266	»	195	374	179
VII	1	195	Id. de potassium	123	»	195	393	198
VIII	1	195	Id. Id.	358	»	195	390	195
IX	1	195	Aucun sel.		»	195	367	172

Les labours et plus généralement l'état de division du sol exercent une influence considérable sur la production de l'acide nitrique. D'abord très active dans une terre récemment émiettée, la nitrification s'y affaiblit graduellement. Elle reprend de l'intensité chaque fois que la terre est remuée. La nitrification étant un cas particulier de la combustion de la matière organique, il est naturel que nous retrouvions ici un fait déjà signalé lors de l'étude de ce dernier phénomène. On peut donner de ce fait la même explication que précédemment.

Nitrification de l'ammoniaque. — J'ai démontré que l'ammoniaque, libre ou combinée, introduite dans la terre végétale, est nitrifiée complètement en huit ou quinze jours. L'expérience se fait en additionnant une terre d'un volume connu d'une dissolution titrée d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal. On l'abandonne à la nitrification spontanée et l'on y dose finalement l'ammoniaque et l'acide nitrique. On néglige l'ammoniaque préexistant dans la terre.

NITRIFICATION DE L'AMMONIAQUE DANS LA TERRE VÉGÉTALE

I. — 500 *grammes de terre additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque.*

	AU 13 JUIN.	AU 1er JUILLET	
	millig.	millig.	
Ammoniaque. .	55,65	5,95	Perte d'ammon. 49mg,7 équivalant à 158mg d'acide nitriq.
Acide nitrique.	0	186,5	Gain d'acide nitrique. . . . . 186mg,5.

II. — 500 *grammes de terre additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque.*

	AU 13 JUIN.	AU 1er JUILLET	
	millig.	millig.	
Ammoniaque. .	57	6,8	Perte d'ammon. 50mg,2 équivalant à 159mg d'acide nitriq.
Acide nitrique.	0	206,5	Gain d'acide nitrique. . . . . 206mg,5.

Ces résultats prouvent l'utilité d'une recommandation que nous avons faite précédemment, dans l'étude du pouvoir absorbant, quant à l'emploi des sels ammoniacaux comme engrais : ces sels étant rapidement transformés en nitrates à l'égard desquels le pouvoir absorbant ne s'exerce pas et qui peuvent être emportés par les eaux d'infiltration, devront être mis en œuvre, autant que possible, à l'époque où la végétation peut assimiler à bref délai soit l'ammoniaque, soit les nitrates qui en proviennent.

On est enfin conduit à une remarque qu'on ne devra pas perdre de vue dans les analyses de terre. L'ammoniaque étant rapidement nitrifiée dans une terre humide, il faudra dessécher les échantillons où l'on voudra doser cet alcali ainsi que l'acide nitrique.

Ferment nitrique.

Dès 1862, M. Pasteur avait fait remarquer combien est bornée l'action de l'oxygène sur la matière organique, toutes les fois qu'elle s'exerce en l'absence de productions organisées. Il annonçait que « beaucoup d'êtres inférieurs ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air, en quantité considérable, sur les matières organiques complexes, et que c'est un des moyens dont se sert la nature pour transformer en eau, acide carbonique, oxyde de carbone, azote, acide nitrique, ammoniaque, les éléments de ces matières organiques élaborées sous l'influence de la vie. » Pénétrés de ces idées, nous avons repris, M. Müntz et moi, dans ces dernières années, l'étude de la nitrification, en vue de découvrir si elle est corrélative du développement d'un être organisé (*Comptes rendus*, 1877, 1878, 1879).

Des recherches antérieures de M. Boussingault tendaient à prouver que la cause de la nitrification résidait dans une propriété particulière à la terre végétale. Ayant, en effet, mêlé à du sable siliceux et à de la craie des substances organiques de nature et d'origine très variées, sang, chair, chiffons de laine, paille, tourteaux, et abandonné à eux-mêmes ces mélanges, M. Boussingault avait constaté qu'après un temps fort long aucun gain d'acide nitrique ne s'y était produit. Les mêmes essais, répétés en remplaçant le sable par de la terre végétale, avaient fourni des résultats tout contraires.

J'ai voulu vérifier la conclusion qu'on pouvait être tenté de déduire de ces expériences, à savoir que la terre végétale était nécessaire pour provoquer la nitrification. La question intéressait vivement une Commission dont je faisais partie, et qui avait pour mission d'étudier un projet d'épuration des eaux d'égout de Paris par l'irrigation. Il s'agissait de savoir si la combustion de la matière azotée de ces eaux n'aurait lieu que dans la terre végétale ou si elle pourrait s'opérer aussi dans des sols exclusivement sableux dépourvus de matière organique. L'éclaircissement de ce point devait avoir une influence marquée sur les conclusions de la Commission.

Un large tube de verre (fig. 40), long de 1 mètre et fermé à sa partie inférieure par une toile métallique fine, fut rempli avec 5 kilogrammes de sable quartzeux, qu'on avait calciné au rouge et mêlé avec 100 grammes de calcaire en poudre. On arrosa le sable, chaque jour, avec une dose constante d'eau d'égout, cal-

culée, de manière que le liquide, descendant dans le tube par couches horizontales, mît huit jours à le traverser. Rien n'est plus simple que cette détermination. Une fois rempli de sable, le tube est plongé dans de l'eau, puis abandonné au ressuyage. Par la différence de deux pesées, on a le poids d'eau dont il reste imbibé, à la suite de ces opérations. Le sable employé retenait environ 10 p. 100 d'eau, soit 500 grammes. Pour que l'eau d'égout restât huit jours dans le tube, il fallait l'y verser à raison de 60 centimètres cubes environ par jour.

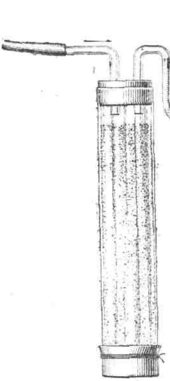


Fig. 40.

La nitrification n'étant possible qu'au sein d'une atmosphère oxygénée, on faisait passer dans le tube un lent courant d'air, introduit par refoulement de haut en bas au moyen d'une trompe fonctionnant par l'eau.

Dans ces conditions, aucune apparence de nitrification ne se produisit pendant les vingt premiers jours de l'expérience; l'eau sortait du tube simplement filtrée et conservait un taux d'ammoniaque invariable. Mais ensuite cette eau contint de l'acide nitrique, et très peu après on n'y put trouver une trace d'ammoniaque ni même d'azote organique. La présence de la terre végétale, ou plus exactement de la matière humique, qui différencie la terre végétale du sable, n'est donc pas une condition de la nitrification. Si, dans cette expérience, les matières organiques et l'ammoniaque eussent été brûlées par l'oxygène agissant directement, sans aucun intermédiaire, on se demanderait pourquoi la combustion aurait attendu vingt jours de préparation avant de commencer. Ce retard se concevait bien, au contraire, dans l'hypothèse du concours de ferments organisés ne pouvant agir qu'après l'ensemencement et le développement de leurs germes.

Les expériences qui vont être décrites, prouvèrent l'existence de ces ferments. J'en rappellerai d'abord quelques-unes que je n'ai garde de prendre pour une démonstration rigoureuse du fait, mais qui en établirent dès le début la grande probabilité.

M. Müntz avait reconnu que tous les organismes vivants sont anesthésiés par le chloroforme. Nous avons donc placé à la partie supérieure du tube nitrificateur dont il vient d'être question, un godet contenant du chloroforme. Les vapeurs de ce corps entraînées par le courant d'air, se répandirent peu à peu dans toute la colonne de sable. Après dix jours de ce traitement, c'est-à-dire après le temps nécessaire à l'écoulement des dernières portions d'eau d'égout introduites avant le chloroforme et au lavage du sable par déplacement, toute trace de nitrate avait disparu dans le liquide recueilli; par contre, l'ammo-

niaque et l'azote organique de l'eau d'égout s'y trouvaient en totalité. Évaporé, le liquide laissait un résidu sensiblement coloré et odorant, tel que le donnait l'eau d'égout filtrée mais non épurée.

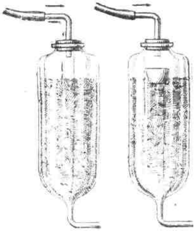


Fig. 41.

Nous avons alors soumis à l'épreuve du chloroforme non plus du sable, mais de la terre végétale. Deux allonges ont été remplies avec une même terre (fig. 41); elles étaient traversées par un lent courant d'air destiné à favoriser la nitrification. Un godet contenant du chloroforme fut placé dans l'une d'elles. Après deux mois, celle-ci n'avait pas gagné une trace de nitrates, tandis que la nitrification avait suivi dans l'autre son cours normal. La terre végétale, malgré son aptitude notoire à nitrifier, donnait donc les mêmes résultats que le sable.

L'emploi de la chaleur fut ensuite essayé. Une allonge pleine de terre fut maintenue pendant une heure dans un bain d'eau bouillante (fig. 42). La terre

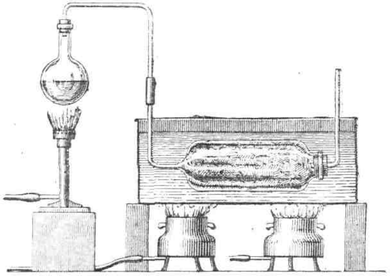


Fig. 42.

étant humide, la transmission de la chaleur se fait aisément à l'intérieur de l'allonge, par l'intermédiaire de la vapeur d'eau; j'ai constaté maintes fois, au contraire, combien il est difficile de porter par le même moyen à une température voisine de 100 degrés une matière pulvérulente sèche. Pour être plus certain d'avoir chauffé suffisamment toutes les parties de la terre, et détruit les germes qu'elle pouvait contenir, on fit passer finalement dans l'allonge un courant de vapeur d'eau fourni par un petit ballon bouilleur. Puis une des extrémités de l'allonge fut fermée avec un caoutchouc et un obturateur, tandis qu'on adapta à l'autre extrémité un tube métallique, contourné en hélice, muni en *a* d'un tampon d'amiante et chauffé au rouge (fig. 43). Cette disposition est indiquée par M. Pasteur. Grâce aux précautions prises, il ne put en-

trer dans l'allonge pendant le refroidissement que de l'air exempt de germes.

Une deuxième allonge fut remplie de la même terre que la première et abandonnée à côté d'elle pour servir de témoin.

De temps à autre, on fit passer de l'air brûlé dans les deux allonges, pour y entretenir une atmosphère oxygénée. Au bout de deux mois, on mit fin à l'expérience. On reconnut qu'il s'était formé une quantité très notable de nitrates dans la terre qui n'avait pas été chauffée et pas une trace dans l'autre. C'était là une nouvelle preuve en faveur de l'existence d'un ferment.

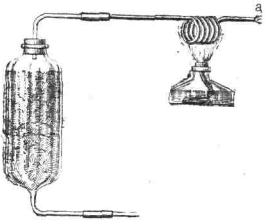


Fig 43.

On a mis parfois la porosité des milieux au nombre des conditions de la nitrification. Une telle condition ne paraissant guère nécessaire au développement d'organismes inférieurs, nous avons cherché à réaliser des nitrifications sans son concours. De grands tubes verticaux, remplis avec des billes en calcaire compacte, ou avec du gravier siliceux roulé et poli par les eaux, ont reçu une dose journalière d'eau d'égout ou d'une dissolution composée avec du sucre, aliment carboné, du sulfate d'ammoniaque, aliment azoté, des phosphates et sulfates de potasse et de chaux. Ces liquides ont parfaitement nitrifié; à leur sortie des tubes, ils ne contenaient plus 1/4 de milligramme d'ammoniaque par litre. Cependant ni les billes ni le gravier poli ne sont des corps poreux.

Mais nous avons sur le même point des expériences bien plus décisives: met-on de l'eau d'égout dans un flacon, avec 0^{gr},50 environ de carbonate de chaux, et y fait-on passer continuellement de l'air filtré sur du coton glycériné, on constate qu'après quelques semaines la totalité de l'ammoniaque a disparu, pour faire place à des nitrates. L'expérience peut ne pas réussir toujours; l'eau d'égout contient, en effet, une foule d'espèces d'organismes entre lesquels se livre une bataille pour la vie qui peut être fatale au ferment nitrique. Mais elle nous a toujours donné le résultat attendu, quand l'eau d'égout, préalablement clarifiée par l'alun et filtrée, a reçu une parcelle de terreau, véhicule du ferment.

La terre végétale, tenue en suspension dans l'eau par un courant d'air continu, y nitrifie parfaitement. Le terreau en poudre continue également à y produire des nitrates. L'eau de mer a la même propriété que l'eau douce : dans ces deux milieux la nitrification se poursuit à la lumière comme dans l'obscurité. Il est bien certain que la porosité ne joue aucun rôle quand des matières solubles nitrifient ainsi dans l'eau.

La nitrification dans l'eau aérée est d'ailleurs suspendue, comme dans la terre, par une ébullition préalable; et, si l'air qui traverse les appareils est bien purgé, elle demeure arrêtée, jusqu'à ce qu'on ensemence avec une parcelle de terre ou de terreau.

En résumé, dans nos expériences, toutes les fois qu'un milieu nitrifiable est demeuré en présence du chloroforme, ou bien a été chauffé à 100 degrés, puis

gardé à l'abri des poussières de l'air, la nitrification a été suspendue ; mais il a été possible de la ranimer, en introduisant dans le milieu chauffé une quantité minime d'une substance, telle que le terreau, en voie de nitrification.

Il nous reste à mettre en évidence le ferment nitrique.

En examinant au microscope, avec un fort grossissement, le terreau ou la terre végétale nitrifiable, on observe, à côté des débris organiques, les organismes les plus variés. Même dans les milieux où la nitrification est très active, il est difficile de déterminer l'être spécial auquel on pourrait l'attribuer. Nous avons donc cherché à réaliser des conditions d'observation plus favorables que celles qu'offrent les milieux naturels.

On vient de voir qu'en ensemençant des liquides appropriés, convenablement aérés, on produit une nitrification rapide. C'est à ces milieux liquides que nous avons eu recours ; il nous permettaient d'appliquer les belles méthodes de M. Pasteur à la culture, à la purification et à l'étude du ferment. L'eau d'égout, clarifiée et stérilisée, se prête à ces recherches ; on y emploie également avec succès des dissolutions alcalines étendues, contenant les matières minérales nécessaires, un sel ammoniacal, de la matière organique. On peut préparer ainsi des milieux parfaitement limpides, dans lesquels le microscope ne fait apercevoir aucun corps organisé. Ces liquides, après avoir été chauffés à une température de 110 degrés dans les conditions convenables pour qu'aucun germe ne pût y pénétrer, restent pendant un temps illimité sans altération. Mais si l'on y introduit une trace de terreau, qu'on favorise l'accès de l'oxygène atmosphérique, soit en provoquant un barbotage d'air pur, soit en étalant le liquide sous une faible épaisseur en présence d'air filtré ou calciné, et qu'on maintienne une température convenable, on constate, au bout de peu de jours, la formation de nitrates. A ce moment, en examinant les liquides au microscope, on y voit, à côté de rares infusoires, d'abondants corpuscules paraissant légèrement allongés, de dimensions très faibles, offrant une grande analogie d'aspect avec les organismes que M. Pasteur a trouvés dans les eaux, auxquels il a donné le nom de *corpuscules brillants*, et qu'il regarde comme les germes de bactéries.

En se servant de ces liquides en voie de nitrification pour ensemencer successivement d'autres liquides stériles et observant les précautions nécessaires pour obtenir les cultures pures, on arrive rapidement à des liquides dans lesquels on ne peut découvrir d'autre organisme que le corpuscule punctiforme dont nous venons de parler ; et quand on ensemence avec ces derniers liquides des milieux convenables, préalablement stérilisés, on y détermine la nitrification. Celle-ci est donc corrélative du développement de l'organisme en question, organisme auquel il semble dès lors naturel d'attribuer l'oxydation de l'azote, et que nous regarderons comme le *ferment nitrique* (1).

(1) Dans son remarquable ouvrage intitulé *Microbiologie* (p. 309), M. Duclaux, parlant de ces expériences, n'en paraît pas satisfait et dit que, dans les recherches de cet ordre, « la première chose à faire est d'isoler l'espèce active, de l'ensemencer seule dans un liquide approprié et de montrer qu'elle y produit sa réaction caractéristique. » C'est précisément ce que nous avons fait.

En l'examinant dans les différents milieux au sein desquels il se développe, on le voit toujours avec des dimensions très faibles, mais qui varient avec la nature du milieu; en général, il apparaît plus gros dans les milieux riches en matières organiques.

Il se multiplie dans les liquides appropriés, mais avec lenteur, ce qui fait que la nitrification est peu active au début d'un ensemencement et augmente ensuite progressivement. Il paraît se multiplier par bourgeonnement; on le voit fréquemment sous la forme de globules accolés deux par deux : il offre alors quelque analogie avec la levûre acétique. En le plaçant dans des conditions variées, nous n'avons pas réussi à lui faire subir une transformation; en changeant la composition du milieu, en favorisant, modérant ou supprimant l'accès de l'oxygène, nous l'avons toujours retrouvé avec le même aspect, offrant la forme de corpuscules arrondis ou légèrement allongés, isolés ou réunis deux par deux. On le confondra facilement, par l'observation au microscope, avec d'autres organismes du même ordre; mais sa fonction saillante et caractéristique, la formation des composés oxygénés de l'azote, permettra toujours de le reconnaître.

Le ferment nitrique ne paraît pas doué de la résistance qu'on rencontre chez quelques-uns de ses congénères. Une température de 100 degrés, maintenue pendant dix minutes, le tue infailliblement; il suffit même d'une température moins élevée (90 degrés) pour arrêter son action.

Il est essentiellement aérobie. Il ne paraît pas résister à la privation d'oxygène prolongée trop longtemps, tout au moins dans les milieux liquides.

On a vu que les vapeurs du chloroforme arrêtent son action. M. R. Warington a constaté que le sulfure de carbone et l'acide phénique à un moindre degré jouissent de la même propriété.

La dessiccation, même opérée à la température ordinaire, lui est défavorable. Du terreau, siège d'une nitrification énergique, peut devenir complètement stérile après s'être desséché par l'exposition à l'air, et cette stérilité peut persister même lorsqu'on provoque les conditions les plus avantageuses de la nitrification.

Lorsque les milieux sont riches en matières organiques, ce ferment a pour principaux ennemis les *mucor*, dont le développement arrête la formation du salpêtre; mais il reprend généralement sa fonction lorsque le champignon a épuisé son action et dépérit.

Le ferment nitrique est très répandu; la terre végétale est le milieu qui lui est le plus favorable; c'est aussi là qu'il accomplit ses plus importantes fonctions. Il est rare de trouver une particule de terre arable qui soit impropre à l'ensemencement.

Les eaux d'égout et, en général, les eaux contenant des matières organiques sont riches en ferment nitrique; nous avons montré que dans ces milieux liquides il est capable de jouer son rôle et qu'il concourt ainsi à leur purification.

Il existe dans les eaux courantes, mais pas toujours en grand nombre; il paraît s'attacher de préférence à la surface des corps solides, et on le rencontre en abondance dans la vase du fond.

Nous ne l'avons pas trouvé normalement dans l'air : en effet, nous n'avons jamais obtenu l'ensemencement de ballons stériles en y laissant rentrer l'air ordinaire, ni en y introduisant la poussière retirée de plusieurs mètres cubes d'air ou celle qui se dépose à la surface d'objets placés au-dessus du sol ou enfin celle qu'on retire des eaux pluviales.

L'absence du ferment nitrique vivant, dans l'atmosphère, s'explique peut-être par sa résistance limitée à la dessiccation.

Dès le début des observations qui nous ont conduits à attribuer la nitrification naturelle à l'intervention d'organismes agissant à la manière des ferments, nous avons cru devoir rechercher si la propriété d'opérer la combustion de l'azote était l'attribut d'organismes particuliers, ou si elle était commune aux êtres inférieurs qui effectuent avec énergie la combustion de la matière organique.

Parmi les organismes inférieurs dont M. Pasteur a dévoilé les fonctions, ceux qui ont, au plus haut degré, la faculté de transporter l'oxygène sur la matière organique, sont des moisissures et des mycodermes.

On aurait pu croire que ces organismes, dont la puissance oxydante est si grande, seraient capables d'opérer la combustion de l'azote ammoniacal ou organique, aussi bien que celle du carbone et de l'hydrogène, et de produire ainsi la nitrification.

Les organismes dont l'action, à ce point de vue, a été spécialement étudiée par nous, sont les suivants : le *Penicillium glaucum*, l'*Aspergillus niger*, les *Mucor mucedo* et *racemosus*, le *Mycoderma vini*, le *Mycoderma aceti*. Nous avons fait végéter ces espèces sur les milieux les plus variés, naturels ou artificiels, contenant de l'azote organique ou ammoniacal, dans des conditions favorables à leur développement, en tenant compte, en même temps, des conditions exigées par la nitrification : température convenable, humidité, aération, présence du carbonate de chaux.

Les résultats obtenus dans ces diverses expériences ont tous été négatifs, et l'absence de nitrates, après l'action plus ou moins prolongée de ces végétaux, nous autorise à affirmer que les agents ordinaires de la combustion, moisissures et mycodermes, n'ont pas la faculté d'opérer l'oxydation de l'azote.

Loin de déterminer la nitrification de l'azote, ces végétaux inférieurs jouent un rôle inverse, en ce sens qu'ils transforment les nitrates qui leur sont fournis comme aliment. M. Pasteur a montré que l'azote des nitrates pouvait être utilisé par ces végétaux pour former leur matière azotée; d'anciennes observations, remontant à une époque où les nitrières artificielles étaient l'objet d'études nombreuses, attribuent à l'invasion des moisissures une action très préjudiciable à la production du salpêtre. Nous avons cherché à quel état passait l'azote du nitrate lorsqu'il était mis en présence de ces agents de la combustion. Tous nos essais ont été faits en présence de l'air, et les effets observés ne peuvent pas être attribués aux réductions qui s'opèrent en l'absence de l'oxygène.

Le premier phénomène que l'on observe lorsque, sur un milieu approprié, analogue à ceux, par exemple, qu'a employés M. Raulin dans ses recherches sur le développement des mucédinées, et additionné de nitrate, on sème des

spores de moisissures, c'est le développement d'un mycélium dont la formation est concomitante de la disparition totale de l'acide nitrique, acide dont l'azote se retrouve à peu près intégralement à l'état de combinaison organique. Exemple :

	Azote nitrique.	Azote organique.
Avant l'ensemencement.	0gr,500	0gr,000
Après la production du mycélium.	0 ,000	0 ,496

Dans cette première phase de la végétation, l'ammoniaque disparaît de même et cède intégralement son azote au végétal qui s'organise. Exemple :

	Azote ammoniacal.	Azote organique.
Avant l'ensemencement.	0gr,500	0gr,000
Après la production du mycélium.	0 ,000	0 ,504

Cependant, si on laisse l'expérience se continuer, le végétal ne tarde pas à fructifier et manifeste alors des fonctions différentes vis-à-vis de l'azote combiné. Dans ce nouvel état, la moisissure a pour rôle essentiel de brûler la matière organique qui est à sa disposition, et même sa propre substance. Pendant cette combustion une partie de l'azote organique préexistant ou formé aux dépens de l'acide nitrique et de l'ammoniaque, est éliminé à l'état gazeux. Exemple :

	Azote nitrique.	Azote ammoniacal.	Azote organique.
Avant l'ensemencement.	0gr,138	0gr,000	0gr,000
Après seize jours de fructification.	0 ,000	0 ,000	0 ,105

Il y a eu 0gr,033 d'azote perdu.

Quelquefois aussi, surtout quand l'azote est très abondant, il y a, en même temps, production d'ammoniaque, comme l'a remarqué M. Pasteur. Exemple :

	Azote nitrique.	Azote ammoniacal.	Azote organique.
Avant l'ensemencement.	2gr,000	0gr,000	0gr,000
Après seize jours de fructification.	0 ,540	0 ,049	1 ,179

Il y a eu 0gr,231 d'azote perdu.

L'azote ammoniacal et l'azote nitrique sont tous les deux assimilés avec une grande rapidité pour former de la matière organique ; cependant, lorsque l'azote existe simultanément et en excès, sous les deux états, l'azote ammoniacal est absorbé en plus forte proportion. Exemple :

	Azote nitrique.	Azote ammoniacal.
Avant l'ensemencement.	1gr,000	1gr,000
Après trois jours de végétation.	0 ,589	0 ,129

D'après ce qui précède, les effets nuisibles produits par les moisissures qui se développent dans les nitrières artificielles s'expliquent de la manière suivante : ces moisissures transforment l'acide nitrique existant dont elles s'assimilent l'azote ; elles transforment également l'ammoniaque dont l'azote passe à l'état organique, et devient ainsi moins facilement nitrifiable ; enfin elles causent une déperdition d'azote en faisant passer à l'état libre une partie de l'azote com-

biné. La déperdition de l'azote dans le fumier, sous leur influence, est un phénomène semblable.

En résumé, les organismes végétaux, moisissures et mycodermes, qui effectuent avec énergie la combustion de la matière organique, ne produisent pas la nitrification.

Ces végétaux transforment, au contraire, l'acide nitrique mis à leur disposition, d'abord en matière organique, puis, au moins en partie, en azote libre, ce dernier phénomène étant souvent accompagné de production d'ammoniaque. Ils effectuent, par suite, une perte de l'azote combiné existant à la surface du globe.

Lorsque l'azote se présente sous les deux états dans un substratum, le végétal mycodermique qui s'y développe assimile en plus grande partie l'acide ammoniacal.

On voit par ce qui précède, que la fonction de nitrifier l'acide combiné, ammoniacal ou organique, n'est pas commune à tous les organismes qui sont les intermédiaires de la combustion, et que jusqu'ici elle n'a été reconnue que chez cet être ou ce groupe d'êtres que nous avons décrits.

En possession du ferment nitrique, nous avons repris, M. Müntz et moi, l'étude que j'avais déjà faite des conditions de la nitrification, particulièrement en ce qui concerne l'influence de la température et celle de l'oxygène, en opérant non plus sur la terre végétale et le terreau, mais sur des dissolutions convenablement choisies, qui se prêtaient infiniment mieux à nos recherches.

Pour étudier l'action de la chaleur, nous employions des liqueurs, maintenues constamment à des températures données au moyen de thermorégulateurs et traversées par un courant d'air purifié. Une des liqueurs dont nous avons fait usage avec succès est le purin filtré et stérilisé par la chaleur. Nous avons trouvé que la nitrification est à peu près nulle au-dessous de 5 degrés, devient très appréciable à 12 degrés et croît jusqu'à 37 degrés, température correspondant au maximum d'activité; au delà, elle diminue rapidement, elle devient nulle à 55 degrés. Toutes choses égales, d'ailleurs, la production de nitrates à 37 degrés est dix fois plus considérable qu'à 14 degrés.

Relativement à l'aération, nous avons observé que le ferment nitrique fournit exclusivement des nitrates quand l'oxygène afflue dans le milieu; mais si le renouvellement de ce gaz est insuffisant, les nitrites apparaissent. Ainsi s'explique l'existence des nitrites reconnue dans les eaux et quelquefois dans les sols par M. le colonel Chabrier. La formation des nitrites est fréquente dans les milieux liquides, lorsque l'accès de l'air est limité, mais aussi lorsque la température est peu élevée (inférieure à 20 degrés). Les liquides placés sous une épaisseur de 1 millimètre ou 2 millimètres ne donnent que des nitrates, quand, sous une épaisseur plus grande, ils donnent des nitrites en abondance. On peut dire qu'en général il y a formation de nitrites si les conditions d'aération et de température sont peu avantageuses.

Dans le cas tout à fait exceptionnel où l'atmosphère des sols est réductrice, ces nitrites peuvent sans doute provenir de la réduction des nitrates, opérée

par les organismes qu'ont récemment découvert MM. Gayon et Dupetit et MM. Dehérain et Maquenne.

L'emploi de milieux liquides nous a permis d'étudier de plus près l'influence de l'alcalinité sur la nitrification. Les bicarbonates de potasse, de soude, d'ammoniaque, peuvent remplacer le bicarbonate de chaux qui fournit ordinairement la base dans les phénomènes naturels; mais ces sels doivent être employés à de très faibles doses. Si leur proportion excède 2 ou 3 millièmes, ils deviennent défavorables et même arrêtent complètement l'action du ferment nitrique; il en est encore ainsi de l'eau de chaux.

On a observé précédemment que l'énergie de la nitrification croît jusqu'à une certaine limite, avec le degré d'humidité des terres. L'eau doit, en effet, favoriser le transport des petits êtres, leur donner plus d'agilité et leur permettre un travail plus actif.

Les matières organiques les plus diverses peuvent servir d'aliments au ferment nitrique. Ainsi, des matières ternaires telles que le sucre, la glycérine, l'alcool, l'acide tartrique, lui fournissent du carbone, si un composé azoté, l'ammoniaque, par exemple, lui fournit de l'azote. Des substances quaternaires peuvent lui suffire en lui donnant à la fois ces deux aliments. Le rapport entre les quantités d'acide carbonique et d'acide nitrique qui se produisent concurremment est variable.

Les expériences relatives au ferment nitrique se font commodément dans les ballons à fond plat employés par M. Pasteur.

Nous devons dire enfin que M. R. Warington a exécuté, dans ces dernières années, des recherches sur la nitrification, et est arrivé à des résultats qui sont, en général, d'accord avec les nôtres. Il a fait aussi plusieurs observations nouvelles. Par exemple, il a trouvé que le ferment nitrique, abandonné dans une liqueur où il a formé des nitrates, perd peu à peu de son énergie oxydante, et que, semé au bout de plusieurs mois dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque additionnée d'éléments nutritifs, il n'est capable d'y produire que des nitrites. Il a remarqué encore que la lumière vive fait subir un ralentissement notable à la nitrification. Il n'est pourtant pas hors de doute que ce ralentissement ne doive être attribué au développement de cellules à chlorophylle, qui sont de puissants agents destructeurs des nitrates. Quoi qu'il en soit, l'influence de la lumière ne saurait être considérable dans le sol, où elle ne peut s'exercer que sur les particules superficielles.

Bien qu'il reste encore à préciser le rôle de la matière organique dans les phénomènes de nitrification, ils sont dès maintenant assez bien connus pour que les fonctions du ferment nitrique puissent être nettement aperçues; il est chargé de continuer et d'achever même la combustion de la matière organique et la restitution au sol et à l'air des composés minéraux empruntés à ces deux milieux par la synthèse végétale. En définitive, le ferment nitrique est un agent essentiel de la restitution et de la préparation des aliments des plantes.

V. — RECHERCHE DES PRINCIPES FERTILISANTS D'UNE TERRE VÉGÉTALE.

La fertilité d'une terre dépend en grande partie de sa richesse en principes nutritifs : plus les plantes trouvent d'aliments à leur portée, plus elles se développent jusqu'à une certaine limite. Il ne faudrait pas néanmoins prendre le taux de principes nutritifs pour une mesure absolue de la fertilité ; la constitution physique du sol et du sous-sol et toutes les circonstances qui tiennent au climat la modifient singulièrement.

Au point de vue de l'appréciation de la fertilité, l'analyse complète d'une terre, c'est-à-dire l'analyse qui ferait connaître la nature et la proportion de chacun des corps constituants, serait peu instructive. Autrement dit, si l'on prend un échantillon d'une terre, qu'on le broie en poudre fine pour qu'il soit entièrement attaqué par les réactifs, et qu'on y détermine la potasse, la soude, la silice, le fer, etc.... en sorte qu'aucun corps n'échappe à l'analyse, on n'arrivera nullement à être fixé sur les ressources qu'offre cette terre quant à la nutrition végétale. Les substances qu'on aura dosées proviendront, en effet, en grande partie, d'éléments du sol qui ne jouent qu'un rôle purement physique et qui ne fournissent pas d'aliments aux plantes. Ce qu'il importe de rechercher et de mesurer dans une terre, ce sont les matières fertilisantes.

Les matières fertilisantes peuvent exister sous deux états. Elles sont à la disposition immédiate des végétaux, autrement dit immédiatement assimilables, ou bien elles ne doivent devenir assimilables qu'à la suite de transformations convenables et constituent alors comme un approvisionnement de réserve pour l'avenir. C'est ainsi que la potasse entrant dans les sables feldspathiques n'est susceptible d'être absorbée par les plantes qu'après la décomposition de ces sables opérée sous l'influence des agents atmosphériques. Elle peut, au total, former dans un sol un stock considérable et n'offrir pour le présent que de minimes ressources. On en dirait autant de la plupart des principes nutritifs.

Si la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, la silice, font défaut dans une terre, on peut les fournir en quantité suffisante sans beaucoup de frais. Il n'en est pas de même pour la potasse, l'acide phosphorique et l'azote ; ces trois principes ont un prix élevé. Ce sont ceux dont on a le plus d'intérêt à connaître exactement les proportions. Nous insisterons particulièrement sur la manière de les doser. Nous indiquerons ensuite comment on peut déterminer certains principes, tels que la chaux, la magnésie, la silice, dont la recherche exige quelques précautions.

DOSAGE DE LA POTASSE DANS LA TERRE.

La potasse assimilable est fixée sur les particules du sol par le pouvoir absorbant. Mais si l'on vient à verser sur une terre plus d'acide qu'il n'en faut pour détruire tout le calcaire, l'alcali passe à l'état de sel qui n'est plus retenu. Mettons à profit cette observation.

On prend un poids de 100 grammes de terre échantillonnée avec toutes les précautions connues ; on l'introduit dans un ballon de 1 litre à 1 litre et demi. On ajoute de l'acide nitrique jusqu'à décomposition complète du calcaire et apparition d'une réaction acide, puis on laisse reposer. Pour séparer la dissolution, on pourrait verser la terre sur un filtre et la laver. Mais on devrait ainsi employer une grande quantité d'eau, dont l'évaporation ultérieure serait très longue. Il vaut mieux n'extraire qu'une fraction connue de la liqueur et se dispenser des lavages. On procédera de la manière suivante.

Ayant déterminé le poids P du ballon plein, on décantera la plus grande partie possible de la dissolution au moyen d'un siphon, dont on modérera l'écoulement en pinçant un caoutchouc placé à son extrémité inférieure. Remarquons que la dissolution est limpide, car l'argile y est coagulée par l'acide en excès. Après la décantation le poids du ballon deviendra P', en sorte que celui du liquide extrait sera $P - P'$. Quel est le poids du liquide total? Pour le savoir, versons sur un filtre le résidu terreux insoluble dans l'acide, et, après lavage et dessiccation, déterminons-en le poids r; puis prenons la tare p du ballon vide. Le poids de la dissolution totale sera $P - r - p$. La fraction de liquide qu'on a extraite du ballon et sur laquelle on va opérer est donc $\frac{P - P'}{P - r - p}$. On en tiendra compte dans le calcul des résultats.

La méthode précédente évite des lavages et des évaporations de longue durée. Elle est absolument générale. Elle suppose seulement que la matière solide dont on veut séparer la liqueur n'a aucune affinité pour les substances dissoutes, que la totalité de ces substances a passé dans la liqueur et que la dissolution est homogène.

C'est dans le liquide décanté qu'on dose la potasse. Ce liquide contient, outre la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la silice, des acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique. On y verse un peu de chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique On le chauffe vers 40° dans un ballon de verre et l'on ajoute du carbonate d'ammoniaque en dissolution contenant un excès d'alcali. On précipite ainsi la chaux et la baryte versée en trop à l'état de carbonates, l'alumine et le fer à l'état d'oxydes, l'acide phosphorique à l'état de combinaison avec ces deux dernières bases. Le carbonate de magnésie ne se précipite pas parce qu'il est soluble dans le carbonate d'ammoniaque avec lequel il forme un sel double. L'emploi d'une douce chaleur favorise la formation d'un précipité de carbonate de chaux sous une forme grenue qui se prête bien à la filtration. On jette sur un filtre le contenu du ballon, et on lave le résidu insoluble. La liqueur limpide qu'on recueille contient de la potasse, de la soude, de la magnésie, de l'ammoniaque, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique. On la concentre assez rapidement en la chauffant dans un ballon de verre, puis on y détruit les sels ammoniacaux par l'eau régale faible, on la transvase dans une capsule de porcelaine et on l'évapore à sec. Après quoi il ne reste plus dans la capsule qu'un mélange de nitrates de potasse, de soude et de magnésie, dont on sépare la potasse au moyen de l'acide perchlorique ainsi qu'il sera dit plus loin. Le dosage terminé, il peut rester avec le perchlorate de potasse un peu de silice ; on isolera cette dernière substance en reprenant la matière par l'eau bouillante.

Il pourrait être intéressant de déterminer dans une terre la potasse totale, assimilable et non assimilable. On prendrait alors un poids de 2 ou 3 grammes de cette terre, on l'attaquerait à chaud par un fondant et l'on aurait ensuite à rechercher la potasse dans le silicate obtenu. Il y aurait alors des précautions particulières à prendre dans le prélèvement de l'échantillon. On broyerait une centaine de grammes, ou même davantage, de la terre donnée, de manière à obtenir une poudre bien homogène. C'est sur un poids de 2 ou 3 grammes de cette poudre qu'on opérerait le dosage de la potasse par la voie moyenne.

DOSAGE DE L'AZOTE DANS LA TERRE

Il y a dans la terre végétale de l'azote ammoniacal, nitrique et organique. Sous les deux premières formes, l'azote est immédiatement assimilable.

1° *Azote ammoniacal.* — L'ammoniaque est, comme la potasse, retenue par le pouvoir absorbant et abandonnée en totalité par le sol en présence d'un acide. On extraira donc l'ammoniaque d'une terre en traitant celle-ci par un acide exactement comme on l'a dit à propos du dosage de la potasse. La liqueur obtenue sera distillée sur de la magnésie, l'alcali volatil condensé, puis dosé par l'acide sulfurique titré. (Voir plus loin le dosage de l'ammoniaque.) Dans des recherches aussi délicates, il convient de ne faire usage que d'eau absolument exempte d'ammoniaque et distillée, à cet effet, avec un peu d'acide sulfurique. On s'appliquera également à éviter la présence de l'ammoniaque dans l'acide servant à l'attaque de la terre; ou bien on dosera cet alcali dans l'acide et l'on corrigera, d'après le résultat de ce dosage, la quantité totale d'ammoniaque trouvée.

M. Boussingault a déterminé l'ammoniaque dans la terre par un autre procédé. Il ajoutait de l'eau à l'échantillon donné et chauffait à l'ébullition. L'ammoniaque était dosée dans le produit de la distillation. L'opération était longue parce que la terre n'abandonnait l'ammoniaque à l'eau qu'à mesure que l'eau était elle-même dépouillée de l'alcali par la chaleur. De plus, la matière organique fournissait quelque peu d'ammoniaque. Dans le procédé que je viens d'indiquer, on est à l'abri de cette cause d'erreur. Presque toute la matière organique renfermée dans la terre reste, en effet, avec le résidu solide de l'attaque par l'acide nitrique; il n'en passe que des traces dans la liqueur décantée.

On trouve toujours très peu d'ammoniaque dans la terre végétale, parce que cet alcali y est très vite transformé en acide nitrique.

2° *Azote nitrique.* — La détermination de l'acide nitrique se fait sur 100 grammes de terre, qu'on introduit dans un flacon de 500 centimètres cubes et qu'on agite avec de l'eau distillée. Le pouvoir absorbant ne s'exerçant pas à l'égard des nitrates, la totalité de ces sels passera en dissolution. Après coagulation de l'argile par quelques gouttes de chlorure de calcium et clarification par repos, on décantera, comme précédemment, une portion connue de la liqueur; on la concentrera par évaporation dans une petite capsule de porcelaine et l'on y dosera l'acide nitrique par la méthode fondée sur la transformation de l'acide en bioxyde d'azote. Les résultats de ce dosage sont très différents suivant les cas. Après des pluies abondantes, la terre lavée par les eaux d'infiltration est

appauvrie en nitrates. La sécheresse a un effet contraire : elle fait remonter par capillarité dans la couche superficielle les dissolutions du sol qui viennent s'y concentrer par l'évaporation. Pour ces raisons et aussi par suite de l'influence de la chaleur sur la nitrification, on trouvera, en général, plus d'acide nitrique dans une même terre pendant l'été que pendant l'hiver.

3° *Azote organique.* — C'est surtout l'azote organique dont la proportion a de l'importance et qui peut être considéré comme un facteur essentiel de la fertilité.

Il est beaucoup plus abondant dans la terre végétale que l'azote ammoniacal et l'azote organique. Ainsi il est assez commun de trouver, pour 20 ou 30 kilogrammes d'azote ammoniacal et à peu près autant d'azote nitrique, de 3.000 à 5.000 kilogrammes d'azote organique dans la couche arable couvrant un hectare.

D'après les expériences bien connues de M. Boussingault (*Agronomie*, t. I, p. 328), « les seuls agents capables d'agir immédiatement sur la plante, en apportant de l'azote à son organisme, paraissant être les nitrates et les sels ammoniacaux », il y a lieu de penser que l'azote organique des sols n'est assimilé qu'après transformation en ces composés minéraux.

S'il en est ainsi, cet azote doit être considéré comme une réserve destinée à alimenter peu à peu les végétaux, réserve devenant utilisable principalement en raison des progrès de la nitrification.

Pour être complètement converti en nitrate, l'azote de la matière organique exige un temps variable, qui dépend étroitement de la nature de cette matière; aussi ne saurait-on dire, d'après sa proportion dans un sol, au bout de combien d'années il pourrait être consommé entièrement. Mais il est facile de voir que ce nombre d'années est, en tous cas, considérable. La proportion moyenne de matière organique dans une terre végétale est voisine de 2 p. 100. Si l'hectare de terre pèse 3.000.000 kilogrammes, il renferme 60.000 kilogrammes de matière organique, soit environ 3.600 kilogrammes d'azote. Or les céréales, qui consomment une quantité d'azote relativement grande, n'en prennent que de 30 à 40 kilogrammes par hectare. L'approvisionnement correspond donc à la dépense d'une centaine d'années.

Plus l'azote organique abonde dans un sol, plus est grande la quantité de ce corps mise annuellement à la disposition des végétaux. Sa proportion est donc une donnée qui doit éclairer vivement sur le degré de fertilité du sol. De là l'intérêt qui s'attache à son dosage.

On ne saurait songer en vue de doser l'azote organique d'une terre qui, comme c'est le cas le plus fréquent, serait sensiblement argileuse, à en extraire la matière humique. Cette matière et l'argile sont, en effet, deux colloïdes qui jouissent d'une grande affinité réciproque et qui ne se séparent pas complètement.

Il ne faudrait pas non plus, suivant un procédé autrefois adopté, se contenter de calciner un poids connu de terre sèche et considérer la perte de poids subie pendant l'opération comme due entièrement au départ de la matière organique. La température nécessaire à la calcinati[illegible]n produit, en effet, le dégagement d'eau combinée à l'oxyde de fer, à l'alumine [illegible] l'argile. On ne pourrait opérer de la

sorte que dans le cas où la terre se composerait d'humus et de sable exempt de substances hydratées ou plus généralement altérables par la chaleur.

Pour doser la matière organique d'une terre, on procédera à une analyse élémentaire. On fait ordinairement deux opérations distinctes pour déterminer d'une part le carbone, de l'autre l'azote.

Après avoir traité la terre par l'acide sulfurique étendu pour détruire le calcaire, on l'additionne d'acide sulfurique plus concentré et de bichromate de potasse, et l'on fait bouillir. L'acide carbonique qui se dégage est recueilli; il provient tout entier de la décomposition de la matière organique et fournit le taux de carbone organique de la terre. Cette méthode laisse à désirer en ce qu'elle ne permet pas toujours une combustion totale de la matière organique. Quant à l'azote, il est d'usage de le doser par la chaux sodée; mais comme il est difficile d'incorporer bien complètement ce réactif avec la terre, la transformation de l'azote organique en ammoniaque peut être incomplète.

J'ai adopté une méthode d'analyse qui permet de doser exactement en une seule opération le carbone, l'azote et l'hydrogène. Dans le cas présent, elle se borne à la détermination des deux premiers éléments; celle de l'hydrogène est négligée. Cette méthode est décrite plus loin. Elle nécessite une correction que je vais indiquer, relativement à l'acide carbonique trouvé. La terre en expérience dégage, sous l'action du feu, quelque peu d'acide carbonique qui provient du calcaire et qui se mélange avec celui que fournit la matière organique. Dans les conditions où l'on opère, la décomposition du calcaire est favorisée par la présence de la matière organique, dont le carbone tend à réduire l'acide carbonique combiné à la chaux pour former de l'oxyde de carbone. Il s'agit d'échapper à cette cause d'erreur. A cet effet, on détermine directement, sur un échantillon spécial, l'acide carbonique p du calcaire total en attaquant la terre par un acide et recueillant le gaz dégagé au moyen de la trompe à mercure, suivant un procédé qui sera décrit. D'autre part, la combustion terminée dans notre analyse élémentaire, on dose, par le même procédé, l'acide carbonique p' restant dans la terre analysée. Si P représente l'acide carbonique trouvé dans l'analyse élémentaire, $P + p' - p$ est l'acide carbonique correspondant à la seule matière organique. Cette correction de la quantité P est nécessaire pour l'exactitude. Elle entraîne, il est vrai, deux dosages complémentaires d'acide carbonique; mais on verra combien peu de temps réclament ces dosages, si on les pratique par le procédé mentionné.

Les matières organiques de la nature de celles qui existent dans la terre végétale, renferment 50 p. 100 de carbone environ. En doublant le poids de carbone obtenu, on aura le poids cherché de la matière organique contenu dans la terre en expérience avec une approximation suffisante. Le rapport de l'azote au carbone varie d'ordinaire entre 1/7 et 1/10. De ces deux éléments l'azote est de beaucoup le plus précieux; en sorte qu'on peut dire que le taux de carbone représente la quantité de la matière organique et celui de l'azote sa qualité. Dans nos contrées, une terre est riche quand elle renferme 2,5 millièmes d'azote; elle est pauvre quand elle n'en a qu'un millième.

Pour la commodité des opérations, on ne doit pas employer, dans l'analyse élémentaire dont il vient d'être question, un poids de terre supérieur à 50 gram-

mes. Il faut donc apporter tous ses soins à la confection de l'échantillon mis en œuvre. La chose est assez facile lorsque la terre ne renferme que des éléments fins; il suffit alors d'en pulvériser un poids convenable par un moyen quelconque. Mais, lorsqu'elle comprend des cailloux et du gravier, il faut séparer ces éléments grossiers par un tamisage et les broyer à part dans un mortier de fonte ou d'acier. Toute la matière est ensuite passée dans un moulin Anduze. Dès lors 30 ou 40 grammes suffisent pour en constituer un échantillon très exact.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LA TERRE

L'acide phosphorique, comme les principes précédents, est dans le sol assimilable ou non assimilable. On ne saurait le séparer exactement sous ces deux états. En traitant plusieurs fois une terre par le même acide à 1/100, on peut l'épuiser de manière qu'elle ne fournisse presque plus d'acide phosphorique à la dissolution. Si alors on la traite par le même acide à 1/50, elle en fournit de nouveau; et si on l'épuise successivement par des acides de plus en plus concentrés, on en extrait toujours de l'acide phosphorique. A quelle concentration du réactif correspondent l'acide phosphorique qui est assimilable et celui qui ne l'est pas? Il est impossible de le savoir. Les terres renferment divers oxydes de fer qui contiennent de l'acide phosphorique et qui sont différemment attaquables par les acides suivant le degré de concentration de ceux-ci. C'est ce qui explique qu'on puisse mettre successivement de l'acide phosphorique en liberté par les traitements dont nous venons de parler.

Les phosphates qui n'ont pas subi l'action du feu, c'est-à-dire qui n'ont pas perdu leur eau d'hydratation, sont solubles dans le citrate d'ammoniaque. Si on lave une terre dans une dissolution de ce sel, on obtient en général de l'acide phosphorique dans la liqueur. Cette opération ayant été prolongée jusqu'à ce que les lavages ne fournissent plus que très peu d'acide phosphorique, vient-on à traiter la terre par l'acide chlorhydrique étendu, l'acide phosphorique apparaîtra de nouveau.

J'ai essayé encore d'extraire l'acide phosphorique en faisant passer sur la terre une dissolution de matière noire, matière connue pour sa faculté de dissoudre les phosphates. Une partie de l'acide peut être emportée par ce réactif, mais la terre en retient, car elle en abandonne ensuite si on la lave avec du citrate d'ammoniaque ou un acide étendu.

Ces faits montrent combien il est difficile de distinguer par une réaction bien nette plusieurs sortes d'acide phosphorique. Il ne faut donc chercher à doser que l'acide phosphorique total, et, comme pour l'azote organique, on dira qu'une terre, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant plus riche qu'elle fournira un chiffre plus élevé dans ce dosage.

On prend 100 grammes de la terre donnée et l'on y verse de l'acide nitrique étendu jusqu'à décomposition complète du calcaire et réaction franchement acide. Puis on ajoute 200 ou 300 centimètres cubes du même acide concentré; on fait bouillir pendant une heure pour dissoudre complètement les phosphates et on laisse reposer. Quand le liquide surnageant s'est clarifié, on en décante la

majeure partie et l'on mesure cette partie, comme on l'a vu précédemment à propos du dosage de la potasse.

Il suffit maintenant d'appliquer un procédé familier aux chimistes, celui du dosage de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque.

La dissolution décantée est évaporée à sec, et le résidu chauffé vers 200° environ en présence d'un peu de nitrate d'ammoniaque, comme l'a indiqué M. Sainte-Claire Deville, dans la méthode de la *voie moyenne*. La silice est alors rendue insoluble dans les acides. On reprend la matière par une petite quantité d'acide nitrique qui dissout les phosphates, et l'on ajoute de l'eau de manière à avoir un liquide qu'on puisse filtrer sans danger de percer le filtre employé. On filtre et on lave. La silice est ainsi parfaitement séparée, et l'on n'aura pas à craindre que le phosphomolybdate qu'on va produire ne soit accompagné de silicomolybdate.

La liqueur filtrée est complexe; elle renferme de la potasse, de la chaux, de la *magnésie, du fer, de l'alumine, des acides nitrique, phosphorique, etc.* Le réactif molybdique, dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique, fournit un excellent moyen d'isoler l'acide phosphorique de tous les corps en présence. Il donne lieu, en effet, à la formation d'un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque, qui est absolument insoluble dans les liquides acides. Ce composé a été étudié après le plus grand soin par M. Debray, qui lui a assigné la formule :

$$3AzH^4O.PhO^5.20MO^3 + 3HO.$$

Il semblerait devoir être décomposé par les acides énergiques, tels que l'acide nitrique, lesquels déplaceraient l'acide phosphorique et l'acide molybdique pour s'emparer de l'ammoniaque. Au contraire, il ne se précipite bien que dans une *liqueur très acide, et il est soluble dans l'ammoniaque. Il se précipite mieux à* 50° qu'à froid. Au point de vue qui nous occupe, il présente cet avantage qu'il ne contient que 4 p. 100 d'acide phosphorique et que, par suite, les pertes inévitables qu'on en fait dans les manipulations ne portent que très peu sur cet acide. De plus, sa couleur jaune le rend bien visible et permet de le recueillir aisément tout entier sans aucune perte (1).

Le liquide acide filtré renfermant l'acide phosphorique à doser étant contenu dans un verre de Bohême, on y ajoute une centaine de centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque ; plus généralement il convient d'employer 100 centimètres cubes de ce réactif pour 0,1 gramme d'acide phosphorique. En quatre ou six heures, la totalité de l'acide phosphorique est précipitée sous la forme d'une poudre jaune de phosphomolybdate d'ammoniaque. On décante alors un peu de liquide clair et l'on vérifie qu'il ne donne plus de précipité avec le réactif molybdique. On filtre, puis on lave avec un mélange de réactif et d'acide nitrique

(1) Le réactif molybdique se prépare en dissolvant 150 grammes de molybdate d'ammoniaque *dans un litre d'eau et versant la dissolution dans un litre d'acide nitrique concentré d'une densité* de 1,2. Le molybdate d'ammoniaque étant moins soluble dans l'acide nitrique que dans l'eau pure, il se précipite une petite quantité de ce sel dans la liqueur formée; après un repos de deux ou trois jours, la dissolution limpide est décantée et peut être employée comme réactif.

étendu. Le filtre a été taré au préalable après dessiccation à l'étuve. On le dessèche de nouveau et on le pèse avec son contenu.

Si le phosphomolybdate est obtenu en quantité notable, il est plus exact de terminer le dosage autrement. Comme il ne renferme pas toujours rigoureusement 4 p. 100 d'acide phosphorique, on pourrait commettre une erreur sensible en lui supposant cette composition. Au lieu de peser le phosphomolybdate, on le fait tomber du filtre qui le contient dans le verre de Bohême où il a été produit; on en dissout les dernières traces demeurées sur le papier par l'ammoniaque étendue, et l'on recueille le liquide dans le même verre. Tout le phosphomolybdate se trouve ainsi séparé et dissous dans l'ammoniaque. On précipite l'acide phosphorique qu'il renferme par le chlorure double d'ammonium et de magnésium et l'on termine le dosage par une des méthode connues, la méthode uranique, par exemple.

On trouve, en général, dans la terre arable une quantité d'acide phosphorique total comprise entre 0,1 à 0,25 p. 100. Gasparin a observé qu'au delà d'une certaine dose l'acide phosphorique devient sans effet sur la végétation; on ne doit donc pas chercher à en augmenter sans limite la proportion par des additions d'engrais.

Ainsi, il est possible de doser la potasse et l'azote (ammoniaque et acide nitrique) qui sont immédiatement assimilables. Le taux d'azote organique s'obtient aussi aisément et constitue une des données sur lesquelles repose l'appréciation de la fertilité. Quant à l'acide phosphorique, on peut en déterminer l'approvisionnement total.

Mais ces analyses ne sont pas des moyens de mesure absolument rigoureux. Par exemple, l'acide phosphorique est tellement disséminé dans tous les composés organiques et minéraux qu on n'arrive jamais à l'extraire en totalité. On ne doit donc pas accorder une trop grande portée aux résultats obtenus · il faut seulement les considérer comme d'utiles renseignements.

DOSAGE D'AUTRES SUBSTANCES DANS LA TERRE

Chaux. — Si cette base existe dans la terre en quantité notable, elle se trouve déterminée par l'analyse physico-chimique que j'ai précédemment décrite. Si, au contraire, elle ne se présente qu'en très faible proportion, elle doit être l'objet d'une détermination directe.

Dans ce second cas, on peut procéder au dosage de la façon suivante. On traite dans un ballon de 1 à 2 litres 50 ou 100 grammes de terre par l'acide nitrique faible et on laisse digérer le mélange de manière à dissoudre entièrement la chaux, qu'elle soit à l'état de carbonate ou à l'état de silicate attaquable par les acides étendus.

On peut ensuite soit extraire la totalité de la dissolution formée, et pour cela, il suffit de jeter sur un filtre le contenu du ballon et de laver à l'eau distillée le résidu de l'attaque, soit n'extraire par décantation que la plus grande partie de

cette dissolution en déterminant par des pesées la proportion recueillie ainsi qu'on l'a vu à propos du dosage de la potasse et filtrant le liquide décanté.

La liqueur filtrée est neutralisée par l'ammoniaque. Il s'y forme alors un précipité, assez léger d'ordinaire, consistant en oxyde de fer, silice, phosphate de fer, d'alumine, de chaux, etc... Il importe de faire rentrer en dissolution la chaux précipitée; à cet effet, on acidifie la liqueur avec de l'acide acétique. Puis on filtre et l'on traite le liquide filtré par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux formé est, après un repos d'une dizaine d'heures, séparé par filtration et lavage, et calciné au blanc dans un petit creuset de platine au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et air dont il sera plus loin question. La chaux caustique obtenue, frittée par la haute température qu'elle a subie, se pèse très exactement sans prendre sensiblement d'humidité à l'air.

Magnésie. — Le liquide filtré recueilli en dernier lieu après la séparation de l'oxalate de chaux, contient en dissolution toute la magnésie. Il est facile d'y doser cette base. On commence pour cela par y détruire l'ammoniaque au moyen de l'eau régale faible, suivant le procédé de M. H. Sainte-Claire Deville; puis on évapore à sec pour se faire une idée approximitive de la quantité de substance à laquelle on a affaire; on reprend par l'eau et l'on ajoute du carbonate de soude pur. L'acide sulfurique, s'il y en a, reste à l'état de sulfate soluble, tandis que la magnésie se précipite à l'état de carbonate. On évapore à sec dans une capsule de platine, on calcine au rouge; le carbonate de magnésie se transforme en magnésie, qu'on sépare par filtration et qu'on pèse après calcination du filtre qui la contient. On vérifie la pureté de la magnésie en la transformant en sulfate par addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, calcinant au rouge sombre pour chasser l'excès d'acide employé et obtenir du sulfate neutre et pesant de nouveau.

Acide sulfurique. — On lave la terre à l'eau distillée; on concentre par évaporation la liqueur obtenue, après l'avoir additionnée d'un peu d'acide azotique pour retenir en dissolution le sulfate de chaux, l'acide phosphorique, le fer, l'alumine, et l'on traite par un sel barytique. On déduit le taux d'acide sulfurique du poids du sulfate de baryte formé.

Acide chlorhydrique. — La liqueur provenant du lavage de la terre est concentrée par évaporation sans être additionnée d'acide. Comme elle est naturellement alcaline, il n'y a point danger de perdre de l'acide chlorydrique pendant l'évaporation. Il n'en serait pas de même si on l'acidifiait au préalable. On la filtre, on l'acidifie avec de l'acide nitrique et l'on y dose le chlore par l'argent.

QUELQUES

PROCÉDÉS D'ANALYSE

APPLICABLES

AUX RECHERCHES DE CHIMIE AGRICOLE

SÉPARATION ET DOSAGE DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

La potasse est une des substances les plus importantes que l'on ait à considérer en chimie agricole. On la rencontre le plus souvent accompagnée de soude. Il importe de savoir la doser avec précision en présence de cette dernière base.

Il y a, pour atteindre ce but, un procédé bien connu, consistant dans l'emploi du bichlorure de platine et dans la séparation des choroplatinates de potasse et de soude par l'alcool.

La transformation des deux alcalis en perchlorates au moyen de l'acide perchlorique fournit un procédé plus rapide et au moins aussi exact. Ce procédé permet, de plus, de séparer la potasse d'une foule d'autres bases au début même de l'analyse, avantage particulièrement précieux quand on ne veut doser que cet alcali dans une matière complexe telle que terre végétale, cendres, engrais, etc.

La séparation de la potasse et de la soude par l'acide perchlorique repose sur l'insolubilité dans l'alcool *absolu* du perchlorate de potasse et sur la solubilité dans le même liquide du perchlorate de soude. Serullas avait indiqué un procédé de dosage de la potasse fondé sur ces faits. Mais, d'abord adopté assez généralement, ce procédé avait été peu à peu délaissé à cause de la rareté ou du défaut de pureté de l'acide perchlorique. J'ai réalisé, il y a quelques années (*Comptes rendus*, 1871), une préparation industrielle de cet acide à l'état pur, préparation que j'exposerai plus loin. J'ai pu, dès lors, revenir à un procédé de dosage de la potasse qui se rapproche de celui de Serullas et dont voici la description.

Supposons la potasse et la soude unies soit à l'acide nitrique, soit à l'acide chlorhydrique. On verse dans la capsule de porcelaine qui les contient, une

quantité d'acide perchlorique suffisante pour les saturer; on évapore à sec au bain de sable. L'acide perchlorique s'empare à chaud des deux bases et l'excès ajouté se volatilise sous forme de fumées blanches, très facilement reconnaissables. Ces fumées sont formées par une poussière solide; elles ne mouillent pas une plaque de verre maintenue un instant au-dessus de la capsule. On doit constater leur présence pour être certain d'avoir employé assez d'acide perchlorique. Il faut, d'ailleurs, chauffer la matière jusqu'à ce qu'elles aient complètement disparu; car un excès d'acide pourrait former, avec l'alcool qu'on ajoutera dans la suite, un éther susceptible de détoner. Pour n'avoir pas à craindre de petites explosions, on devra également éviter la présence de toute matière organique en quantité sensible.

Si l'on veut verser l'acide perchlorique avec ménagement, on l'enferme dans une burette. Cette burette est graduée; en lisant les niveaux qu'y occupe l'acide avant et après l'emploi, on peut savoir ce qu'on en a ajouté.

Le résidu sec contenu dans la capsule consiste en perchlorate de potasse et perchlorate de soude. On le reprend par quelques centimètres cubes d'alcool à 36°; après une courte digestion, on malaxe la matière et on l'écrase au moyen d'un agitateur à tête plate. Quand l'alcool s'est clarifié par repos, on le décante sur un petit filtre. On lave ainsi plusieurs fois le perchlorate de potasse dans la capsule qui le contient; l'alcool emporte le perchlorate de soude.

Pendant ces traitements à l'alcool, on doit veiller à ce que le liquide ne s'échappe pas, en grimpant hors de la capsule. Du perchlorate de soude est abandonné par évaporation sur les parois; on le fait retomber à l'intérieur à chaque addition d'alcool, en versant ce liquide au moyen d'une petite pissette effilée dont on dirige le jet sur les dépôts de sel. Pour diminuer l'évaporation de l'alcool, on couvre la capsule d'une plaque de verre; par surcroît de précaution, on la place aussi sur une autre plaque bien propre, afin de pouvoir recueillir le perchlorate de soude qui se serait déversé au dehors. En évitant le renouvellement de l'air dans la capsule, on s'oppose, en outre, à l'hydratation de l'alcool. On couvre également d'une plaque de verre l'entonnoir qui contient le filtre.

Par les lavages à l'alcool et la filtration on n'a pas encore isolé tout à fait le perchlorate de potasse. Celui-ci retient un peu de perchlorate de soude. Pour obtenir une séparation plus complète, il faut redissoudre tout le perchlorate de potasse déjà produit, y compris la petite portion qui, bien qu'on se soit appliqué à laisser le précipité dans la capsule, aura inévitablement passé sur le filtre; il faut ensuite soumettre une seconde fois la dissolution aux mêmes traitements que précédemment. On fait donc bouillir un peu d'eau dans un ballon; on verse de petites quantités de cette eau bouillante sur le filtre jusqu'à ce qu'il soit parfaitement net. On recueille la liqueur filtrée dans la capsule qui contient la plus grande partie du perchlorate de potasse. Cette capsule est portée au bain de sable et chauffée jusqu'à ce que tout le sel soit dissous; elle a presque toujours reçu du filtre assez de liquide pour que la dissolution s'opère entièrement; s'il en est autrement, on y rajoute un peu d'eau. La liqueur est évaporée à sec, après addition de quelques gouttes d'acide perchlorique qui ont pour effet, je ne saurais trop comment

l'expliquer, d'empêcher les sels de grimper; il faut, d'ailleurs, éliminer par volatilisation les dernières traces de cet acide pour éviter la production ultérieure d'éther perchlorique. Le résidu obtenu est repris et lavé quatre ou cinq fois par l'alcool; le liquide de lavage est versé sur le même filtre que précédemment, avec les mêmes précautions. Comme il est encore tombé sur le filtre quelques parcelles de perchlorate de potasse, on lave finalement le filtre à l'eau bouillante, en recueillant le liquide filtré dans la capsule de porcelaine, et l'on évapore à sec le contenu de cette capsule. On a comme résidu du perchlorate de potasse bien pur, qui comprend toute la potasse de la matière à analyser. Ce perchlorate est peu hygroscopique, et se pèse sans difficulté. On déduit de son poids celui de la potasse avec d'autant plus d'exactitude que l'équivalent du sel est beaucoup plus élevé que celui de la base.

Le perchlorate de soude se trouve tout entier en dissolution dans l'alcool; on l'obtient à l'état sec par évaporation dans une capsule de platine. On le transforme en sulfate neutre, en l'attaquant par l'acide sulfurique et le calcinant au rouge jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de fumée d'acide. Le poids du sulfate donne celui de la soude. Pour vérifier la composition de ce sulfate neutre, on peut en doser directement l'acide sulfurique.

Nous avons admis que la potasse et la soude étaient données soit à l'état de nitrates, soit à l'état de chlorures. Si les acides nitrique et chlorhydrique se trouvaient l'un et l'autre en présence, il serait imprudent d'entreprendre le dosage sans éliminer l'un d'eux. En effet, lorsque les deux acides sont ensemble chauffés avec un précipité salin, le perchlorate de potasse par exemple, ils subissent, au fond de la capsule qui les contient, une surchauffe qui détermine la formation de vapeurs chloronitriques et, par suite, des projections de liquide; mais en l'absence de précipité, un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique peut être évaporé sans production de ces vapeurs. Dans le cas présent, on transformera toute la matière en nitrates, en la chauffant avec un excès d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il n'y reste plus d'acide chlorhydrique; après quoi on attaquera par l'acide perchlorique. Il ne faudrait pas opérer la conversion en chlorure, parce que l'acide perchlorique, par suite de son mode de préparation, renferme de l'acide nitrique, et qu'il serait inutile, en conséquence, de chasser ce dernier acide pour l'introduire immédiatement après.

Si l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique accompagne la potasse et la soude, il faut s'en débarrasser; car ces acides ne sont pas déplacés par l'acide perchlorique. On les précipite tout d'abord par le chlorure de baryum, et on les sépare ensuite par filtration. Il reste dans la liqueur à analyser un léger excès de chlorure de baryum qui donne, après le traitement par l'acide nitrique, du nitrate de baryte et plus tard du perchlorate. Ce perchlorate de baryte étant soluble dans l'alcool, ne modifie pas le dosage de la potasse; il entraîne seulement une petite complication si l'on veut doser directement la soude. Il demeure, en effet, avec le perchlorate de soude, en dissolution dans l'alcool. Pour l'éliminer, on évaporera la liqueur jusqu'à ce qu'elle n'émette plus de vapeurs alcooliques; on ajoutera de l'acide sulfurique qui précipitera la baryte à l'état de sulfate insoluble; on filtrera; la liqueur filtrée contiendra la soude,

de l'acide sulfurique en excès et de l'acide perchlorique ; on saura en retirer du sulfate neutre de soude par évaporation et calcination.

Si la potasse et la soude étaient accompagnées des autres bases qu'on rencontre ordinairement dans l'analyse, on saurait les en séparer sans peine. Je dirai seulement qu'il importe qu'elles soient exemptes d'ammoniaque, cet alcali donnant un perchlorate insoluble dans l'alcool; on l'éliminera, s'il y a lieu, par l'élégant procédé de M. Sainte-Claire Deville, fondé sur l'emploi de l'eau régale faible.

J'ai vérifié maintes fois par l'expérience que le procédé qui vient d'être décrit permet de doser avec une grande exactitude la potasse et la soude, lors même que l'une des deux bases est en quantité très faible par rapport à l'autre. De plus, la présence de la chaux, de la baryte, de la magnésie, ne gêne en rien la séparation du perchlorate de potasse.

Préparation de l'acide perchlorique. — J'obtiens l'acide perchlorique en traitant à chaud par l'eau régale le perchlorate d'ammoniaque, de manière à détruire complètement l'alcali selon la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville. La réaction se fait dans un ballon de verre. On prépare ainsi un mélange d'acide perchlorique et d'acide nitrique contenant un peu d'acide chlorhydrique. Ce mélange est soumis, au bain de sable, à une évaporation lente, qui expulse en totalité l'acide chlorhydrique et en majeure partie l'acide nitrique. On cesse de chauffer lorsque les vapeurs blanches d'acide perchlorique commencent à se montrer.

La principale difficulté consiste à se procurer du perchlorate d'ammoniaque bien pur. Voici deux procédés qui m'ont permis d'y arriver.

1° Du perchlorate de potasse réduit en poudre est mis à digérer avec une quantité sensiblement équivalente d'acide hydrofluosilicique. Les matières sont enfermées dans un flacon ; on les remue fréquemment en faisant rouler le flacon sur une table. Après quelques jours, le perchlorate est transformé en fluosilicate de potasse insoluble et l'acide perchlorique est libre en dissolution. On filtre sur une toile, et l'on concentre la dissolution acide filtrée dans une capsule de porcelaine ; on la neutralise par l'ammoniaque après refroidissement. Il se forme un précipité de silice qui provient d'un petit excès d'acide hydrofluosilicique et qu'on élimine par une nouvelle filtration. Si l'on concentre alors par la chaleur la dissolution de perchlorate d'ammoniaque, elle abandonne, en se refroidissant, d'abondants cristaux, qui peuvent être purifiés par cristallisations successives. Ce premier procédé est le plus commode.

2° On transforme le chlorate de soude du commerce en perchlorate par l'action de la chaleur, en suivant les prescriptions usitées pour la conversion en perchlorate du chlorate de potasse. On obtient ainsi un mélange de perchlorate de soude et de chlorure de sodium. Ce mélange est dissous dans l'eau et la dissolution concentrée par la chaleur. Le perchlorate de soude est extrêmement soluble; le sel marin l'est beaucoup moins, et il perd de plus en plus sa solubilité à mesure que la dissolution des deux sels se concentre. Finalement, on a après refroidissement une dissolution de perchlorate de soude contenant en suspension

des cristaux de chlorure de sodium ; on élimine ces derniers par filtration. En mélangeant à chaud la dissolution filtrée de perchlorate de soude avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, on donne naissance à du perchlorate d'ammoniaque, qui se dépose par refroidissement sous la forme de beaux cristaux et qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

1° *Dosage par distillation.* — On dosait autrefois l'ammoniaque en la séparant à l'état de chloroplatinate et déterminant le poids du platine contenu dans ce sel. On l'isole aujourd'hui par la distillation en présence d'une base fixe,

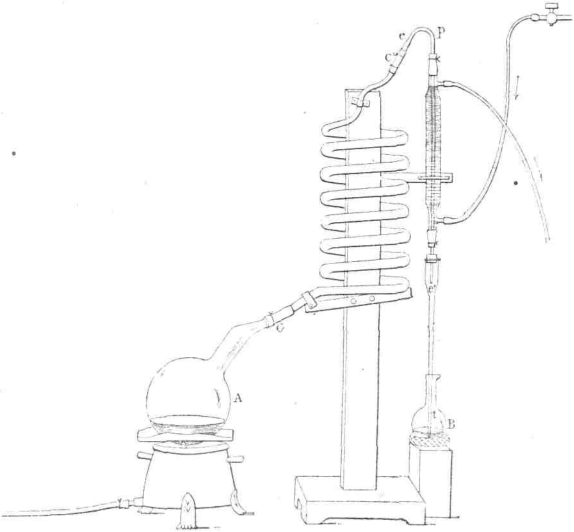


Fig. 44. — Dosage de l'ammoniaque par distillation.

moyen qui repose sur ce fait que l'ammoniaque est en chimie minérale le seul alcali volatil qu'on puisse rencontrer; une fois isolée, on la dose par un acide titré.

Bineau a, le premier, mis en pratique un procédé fondé sur la distillation. M. Boussingault a perfectionné ce procédé. Il fait bouillir dans un ballon le liquide ammoniacal additionné soit de potasse, soit de chaux, soit, en présence des matières organiques azotées, de magnésie. Il condense les vapeurs aqueuses et ammoniacales dans un serpentin où ces vapeurs arrivent par la partie supérieure, recueille les condensations par fractions successives jusqu'à ce qu'elles soient exemptes d'ammoniaque, et dose l'alcali par l'acide sulfurique titré. La magnésie offre cet avantage qu'elle n'attaque pas sensiblement les matières organiques et ne fournit pas ainsi d'ammoniaque. Mais on est conduit, pour avoir tout l'alcali, à distiller les 2/5 du liquide donné.

Dans mes recherches relatives au dosage de l'ammoniaque atmosphérique, j'ai dû modifier ce procédé de manière à lui donner une précision très grande. Mon procédé est nouveau en ce qu'il réunit toute l'ammoniaque dans un volume de liquide extrêmement faible; par là, il rend le virage du tournesol plus saisissable que lorsqu'on opère au sein d'une grande masse d'eau, et permet de doser avec exactitude des quantités d'ammoniaque extrêmement petites. Il élimine, de plus, complètement les erreurs dues à l'alcalinité du verre.

L'appareil se compose (fig. 44) d'un ballon A, d'environ 1 litre et demi de capacité, qu'on peut chauffer au moyen d'un fourneau à gaz ordinaire et dont le col étiré se relie par un caoutchouc C à l'extrémité inférieure d'un serpentin de verre. L'extrémité supérieure du même serpentin est raccordée par un caoutchouc C' avec un tube de platine P, en forme de siphon, qui est refroidi par un courant d'eau continu et qui débouche dans un tube de verre *t* étiré sur une longueur de $0^m,20$ environ. L'orifice inférieur de ce dernier tube plonge au fond d'un petit ballon de verre B.

On introduit la liqueur à distiller dans le ballon A avec de la magnésie, qu'on a préalablement calcinée au rouge pour la dépouiller de toute trace d'ammoniaque. On adapte ensuite le caoutchouc C sur le col du ballon A, on verse dans le ballon B un peu d'acide sulfurique titré contenu dans une burette graduée et deux *ou trois gouttes de teinture neutre de tournesol, on s'assure que l'extrémité* inférieure du tube *t* plonge dans le liquide et l'on porte le ballon A à l'ébullition. La vapeur d'eau formée se condense presque tout entière sur les parois du serpentin et retombe dans le ballon A; une petite portion de cette vapeur franchit l'extrémité supérieure du serpentin, entraînant avec elle le gaz ammoniac, vient se condenser dans la partie refroidie du tube de platine, et tombe dans le ballon B à l'état de dissolution relativement riche en ammoniaque. L'alcali est immédiatement saturé par l'acide titré.

L'ammoniaque de la liqueur introduite dans le ballon A est ainsi rassemblée tout entière dans un volume d'eau condensée de 20 à 30 centimètres cubes.

L'eau peut à 100 degrés dissoudre un peu de la soude du verre; ici, aucune portion d'eau condensée dans le serpentin ne peut couler dans le ballon B.

L'appareil doit satisfaire à plusieurs conditions. Le serpentin ne doit pas avoir moins de 12 millimètres de diamètre intérieur, pour permettre le libre passage des deux courants inverses qui y circulent, celui de l'eau condensée retournant au ballon A et celui de la vapeur d'eau ammoniacale marchant vers le ballon B. La partie élargie *e* du tube de platine doit être du diamètre du serpentin; si

elle était plus étroite, sa section pourrait être remplie par du liquide qui aurait touché le verre chaud du serpentin et qui serait entraîné dans le ballon B, ce qu'on veut éviter.

Le tube de platine peut être remplacé par un tube d'étain pur de même forme.

Le feu est réglé de façon que presque toute la vapeur d'eau soit condensée dans le serpentin et que l'extrémité e' du tube de platine P ne débite qu'une goutte par cinq ou six secondes. On arrive très facilement à ce résultat.

Le ballon A est placé sur une plaque de clinquant percée d'un trou circulaire et destinée à éviter la surchauffe des parois.

L'appareil doit être placé à l'abri des courants d'air ; un refroidissement brusque du ballon et du serpentin pourrait amener une absorption du liquide contenu dans le ballon B.

Il convient de ne pas opérer le dosage sur une liqueur contenant plus de 40 à 50 milligrammes d'ammoniaque par demi-litre. Autrement la vapeur condensée dans le tube de platine serait insuffisante pour dissoudre intégralement le gaz ammoniac, dont une partie demeurerait libre. Dès lors le liquide du ballon B serait brusquement aspiré et une absorption serait presque inévitable.

Pendant toute l'opération, on doit maintenir le liquide du ballon B légèrement acide pour éviter les pertes d'alcali. A cet effet, on rajoute de l'acide titré chaque fois que l'on constate une tendance du liquide à devenir alcalin.

Après une demi-heure d'ébullition, on a recueilli toute l'ammoniaque dans le ballon B. Il ne reste plus qu'à neutraliser le liquide, comme dans la méthode de M. Boussingault, par une liqueur alcaline, l'eau de chaux, par exemple, titrée par rapport à l'acide employé.

Lorsque la dissolution en expérience contient de l'acide carbonique, une partie de cet acide échappée à la magnésie se dissout dans le liquide du ballon B et vient troubler les indications du tournesol. Il convient alors d'en purger ce liquide, en le faisant bouillir pendant une minute, après l'avoir rendu franchement acide pour éviter toute perte d'ammoniaque. Après refroidissement, on procède à la neutralisation par la liqueur alcaline.

Avant d'être employé pour les dosages, le ballon B a été débarrassé de toute trace d'alcali. A cet effet, il a été chauffé, plein d'acide sulfurique ordinaire, pendant une heure environ à la température de 150°.

De nombreuses expériences de vérification, exécutées sur des dissolutions de chlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque extrêmement étendues et de titres parfaitement connus, ont démontré que cette méthode permettait de doser avec certitude quelques milligrammes d'ammoniaque à un centième de milligramme près, sous la condition qu'on emploie des liqueurs titrées assez diluées pour rendre négligeables les erreurs commises dans la lecture des burettes.

Exemple numérique. — On a versé au total $8^{cc},14$ de liquide acide au titre de $4^{mg},706$ de SO^3 par centimètre cube, titre qui correspond à 2^{mg} d'ammoniaque AzH^3 pour 10 centimètres cubes. Pour corriger l'excès d'acide employé, on a versé d'autre part $1^{cc},3$ d'une eau de chaux étendue, telle que 10^{cc} de cette eau valent $3^{cc},5$ de la liqueur acide. A ce volume de $1^{cc},3$ d'eau de chaux équivaut un volume de $1^{cc},3 \times 0,35$ ou $0^{cc},455$ de liqueur acide. Le volume de liqueur

acide réellement utilisé pour neutraliser l'ammoniaque est donc : $8^{cc},14 - 0^{cc},455$ ou $7^{cc},685$; ce qui correspond à $0^{mg},2 \times 7,685$ ou $1^{mg},537$ d'ammoniaque AzH^3 dans la liqueur à analyser.

2° *Dosage à froid.* — En présence d'une très grande quantité de matières organiques azotées, la potasse, la chaux et même la magnésie peuvent fournir, en agissant à chaud sur ces matières, de petites quantités d'ammoniaque non préexistante, qui entraînent une erreur dans le dosage de ce dernier alcali. De là l'utilité d'avoir un procédé qui permette de doser l'ammoniaque à froid.

J'ai fondé un tel procédé sur le déplacement de l'alcali volatil en vase clos au moyen d'un lait de chaud étendu et sur son absorption par une liqueur acide titrée.

Dans un vase à fond plat et à bords rodés (fig. 45), on introduit une quantité connue de la matière à analyser. S'il s'agit d'une dissolution ammoniacale, on n'a qu'à en verser dans le vase un certain volume avec une pipette jaugée ; s'il s'agit d'une substance solide, on la réduit en poudre et on l'étale en couche mince au fond du vase. On ajoute ensuite quelques centimètres cubes d'un lait de chaux étendu qu'on répand uniformément. Immédiatement après, on place dans le vase un trépied de verre et, sur ce trépied, une capsule renfermant un volume connu d'acide sulfurique titré avec quelques gouttes de teinture de tournesol ; puis on applique sur les bords suifés du vase une plaque de verre dépoli, de manière à obtenir une fermeture hermétique. Le gaz ammoniac dégagé par le lait de chaux se diffuse dans l'atmosphère confinée et vient s'absorber dans la liqueur acide. Celle-ci est employée en quantité suffisante pour que la teinture de tournesol demeure rouge. Après 48 heures, on y dose l'acide resté en excès au moyen d'une liqueur alcaline titrée. On calcule le taux cherché d'ammoniaque d'après le résultat de ce dosage.

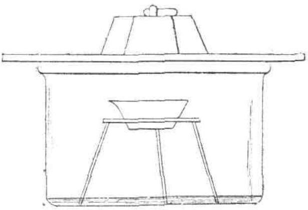


Fig. 45. — Dosage de l'ammoniaque à froid.

Il est bon que le volume de la liqueur contenant l'ammoniaque ne dépasse pas une trentaine de centimètres cubes, autrement le dégagement des dernières traces d'alcali est très pénible.

La température n'est pas sans influence sur la durée du dosage. Si l'on exécutait ce dosage en hiver dans une pièce non chauffée, il exigerait sans doute plus de 48 heures. Une température de 15 à 20° est d'ailleurs parfaitement suffisante.

On n'a pas à craindre de perdre du gaz ammoniac pendant le temps qui s'écoule entre l'introduction du lait de chaux et la fermeture du vase. J'ai vérifié le fait en faisant en sorte que la dissolution contenant l'ammoniaque n'entrât en contact avec la base employée comme réactif qu'une fois le vase

clos. Au-dessous de la capsule à acide titré, j'ai placé sur un petit trépied un fragment de potasse caustique, et j'ai fermé l'appareil avec la plaque de verre dépoli (fig. 46). La vapeur d'eau émise par la liqueur introduite au fond du vase a peu à peu dissous la potasse, et celle-ci a coulé dans la liqueur. Alors seulement le dégagement d'ammoniaque a pu commencer. J'ai disposé en même temps une autre expérience portant sur les mêmes substances, mais en procédant comme je l'ai dit plus haut. Les deux expériences ont donné exactement les mêmes résultats.

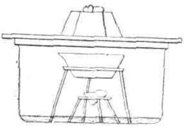


Fig. 46.

M. H. Sainte-Claire Deville, qui a employé cette méthode de dosage dans un travail important sur les sels ammoniacaux, s'est arrêté à la disposition suivante. L'acide titré est contenu dans une capsule *a*, et la dissolution étudiée dans une capsule *b* située au-dessus. Les capsules sont placées sous une cloche à douille plongeant dans du mercure. Cette cloche porte dans son bouchon une pipette à robinet *p*, qui contient une dissolution de potasse, et un tube *t*, également pourvu d'un robinet. Par ce tube, on produit une aspiration de manière à obtenir sous la cloche une faible diminution de pression; puis on ferme le robinet du tube. En ouvrant le robinet de la pipette, on fait couler une certaine quantité de potasse dans la capsule *b*. Le dosage s'achève comme il a été dit. Toute perte d'ammoniaque est devenue impossible.

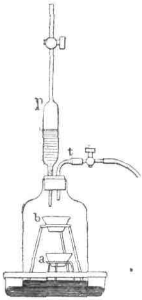


Fig. 47.

PROCÉDÉ POUR CALCINER A HAUTE TEMPÉRATURE DES MATIÈRES SOUMISES A L'ANALYSE

Il arrive assez fréquemment qu'on ait à porter à une très haute température les matières qui font l'objet d'une analyse. Ce cas se présente, par exemple, quand on veut doser de la chaux à l'état caustique : il convient alors, suivant la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville, de la chauffer assez fortement pour qu'elle se fritte et devienne ainsi susceptible d'être pesée sans prendre sensiblement d'humidité à l'air. Pour rendre attaquable par les acides un grand nombre de silicates naturels, on a, comme l'a encore indiqué M. H. Sainte-Claire Deville, à y introduire une dose terreuse par fusion à haute température.

Ces diverses calcinations exigent une production de chaleur que les appareils ordinaires ne permettent pas d'obtenir. J'y emploie un dispositif particulier comprenant un chalumeau à air et gaz d'éclairage et un four, que je vais décrire. Ce

dispositif est d'un maniement commode. Il est en usage dans un certain nombre de laboratoires, où il rend, je crois, d'utiles services.

Chalumeau à air et gaz d'éclairage. — Fours en briques réfractaires et en magnésie. — Le gaz d'éclairage est une source de chaleur dont il est possible de tirer de bien plus grand avantages que ne le feraient supposer les appareils de chauffage usuels qu'il sert à alimenter. Ces appareils donnent au plus la température du blanc naissant. Et cependant, si l'on calcule la température produite par le gaz brûlé avec la quantité d'air strictement suffisante, ou si l'on songe simplement à l'éclat d'un bec d'éclairage, on demeure convaincu qu'il doit permettre de produire de hautes températures par sa simple combustion avec l'air. C'est une question d'appareils; je me suis proposé, il y a quelques années déjà, de la résoudre (*Comptes rendus*, décembre 1865).

J'ai vu deux conditions principales à remplir : 1° combustion sans excès d'air ni de gaz accomplie en totalité dans l'espace à chauffer; 2° vitesse des gaz enflammés assez grande pour maintenir la température élevée, malgré les pertes par les enveloppes ou tout autre genre de consommation de chaleur. Au sujet de cette deuxième condition, je rappellerai que, dans la plupart des opérations des laboratoires ou de l'industrie exigeant une haute température, la perte de chaleur par les enveloppes est la principale cause de refroidissement; elle est en proportion avec leur développement; de là l'avantage des grands fours sur les petits, à ne considérer que le meilleur emploi de la chaleur, car les quantités de matières qu'on y met en œuvre croissent comme les cubes des dimensions, tandis que la perte de chaleur et par suite le flux réparateur ne croissent guère plus vite que les carrés.

Ces deux conditions sont réalisées par le dispositif suivant (fig. 48). De l'air est injecté dans un tuyau de cuivre A de 3 à 4 décimètres de long par un bout de tube B. Par une ou par deux tubulures latérales telles que D, soudées sur un

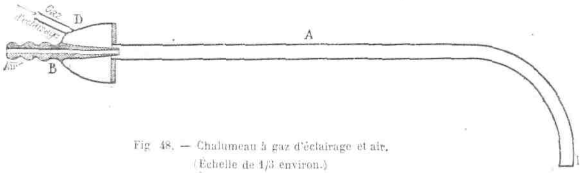


Fig. 48. — Chalumeau à gaz d'éclairage et air.
(Échelle de 1/3 environ.)

manchon un peu en arrière de l'orifice de B, arrive le gaz d'éclairage; celui-ci est aspiré par le courant d'air et s'y précipite. Les deux fluides se mêlent intimement pendant leur parcours dans le tuyau A et viennent brûler à l'extrémité E. On ne peut mieux se figurer le jeu de cet appareil qu'en se représentant une lampe Bunsen dans laquelle les accès d'air et de gaz seraient renversés, l'orifice du gaz fort élargi débitant de l'air et les trous d'air donnant du gaz. Le débit du gaz est réglé par un robinet, celui de l'air l'est par une pression déterminée.

Quand on enflamme dans l'air le mélange gazeux ainsi effectué, on produit une flamme bleue dont la puissance calorifique ne paraît pas supérieure à celle d'un chalumeau ordinaire d'un égal débit; mais si le dard pénètre dans une enveloppe réfractaire sans entraîner d'air extérieur, la flamme que je suppose produite par un mélange en proportions théoriques de gaz et d'air, devient très courte, et la combustion s'accomplit en totalité dans un espace resserré ; ce qui provient sans doute de ce que les deux fluides se sont parfaitement mélangés dans le tuyau A.

Il ne faudrait pas voir un danger dans ce mélange de gaz explosibles. Il résulte, en effet, des recherches que j'ai faites en commun avec M. de Mondésir sur la combustion des mélanges gazeux, que la vitesse de propagation de la combustion dans un large tube est, pour le mélange théorique de gaz et d'air correspondant à la combustion parfaite, de 5 mètres par seconde au maximum. Or, la vitesse d'écoulement dans le tuyau A est incomparablement plus grande et par suite la flamme ne saurait remonter ce courant. On n'a pas non plus à se préoccuper de la puissance de la soufflerie qui fournit l'air, des pressions de 15 à 20 centimètres d'eau étant bien suffisantes pour ce fluide ; mais on devra veiller avec soin à laisser aux gaz brûlés des passages et une issue convenables : sans cela on serait exposé à des refoulements d'air dans les conduites du gaz d'éclairage. Je me sers d'un soufflet Enfer, dont je régularise l'effet en envoyant le vent dans une sorte de gazomètre formé par une grande cloche en zinc fixée et noyée dans une enveloppe pleine d'eau ; un manomètre à eau indique la pression. Le gaz est réglé par un robinet dont la clef, prolongée par une tige, peut exécuter de très petits déplacements angulaires. On reconnaît que le mélange approche le plus possible de la perfection, lorsque deux positions très voisines de la clef donnent tour à tour des flammes oxydante et réductrice ; et pour juger de la qualité de la flamme à ce point de vue, il suffit d'exposer à son action une petite lame de cuivre rouge bien décapée ; si cette lame se ternit en se recouvrant d'une mince couche d'oxyde, c'est que la flamme est oxydante ; si elle reste brillante, c'est que la flamme est réductrice.

On peut faire varier les dimensions du chalumeau et la forme de son orifice E, suivant les usages auxquels on le destine.

S'agit-il de chauffer au blanc un tube de porcelaine, on emboîte à l'extrémité du chalumeau une sorte d'entonnoir aplati, qui transformera le jet cylindrique en nappe plane ; on introduit le bord de l'entonnoir entre deux briques réfractaires liées ensemble par des fils de fer ; l'une d'elles a été auparavant limée de manière à former, après sa jonction sur l'autre, un vide qui est la continuation de l'entonnoir et dans lequel la nappe gazeuse va s'étalant toujours plus, jusqu'à ce qu'elle s'échappe par une fente de 11 à 18 centimètres de long sur 2 ou 3 millimètres de large; ce n'est qu'à partir de cette fente qu'elle brûle, bien entendu si sa vitesse à la sortie est supérieure à la limite déjà indiquée. Il faut se garder d'exposer le tube trop près de la fente ; la porcelaine serait fondue tout le long de la ligne frappée directement par la nappe incandescente. Il est prudent d'enrouler autour du tube une feuille de platine qui le soutient s'il se ramollit et sert aussi à répartir la chaleur au début de la chauffe. De chaque côté et aux deux bouts de la fente, on établit quatre morceaux de briques, emprisonnant la

flamme dans un espace de 1 à 2 centimètres de large sur 5 à 6 de haut; un peu au-dessus, on place le tube et on lui fait une enveloppe avec d'autres morceaux de briques convenablement taillés; les gaz enflammés, divisés par le tube, l'embrassent et se réunissent pour s'échapper par une seconde fente longitudinale située au-dessus de lui. L'échauffement doit naturellement être gradué au début; on commence par donner peu de vent, puis on ouvre lentement le robinet du gaz jusqu'à ce qu'on dépasse à peine la limite inférieure d'inflammabilité du mélange d'air avec le gaz. Malgré l'excès d'air, la combustion est alors très incomplète; l'hydrogène brûle, mais le carbone ne fait guère que de l'oxyde de carbone; la température est donc peu élevée et le tube la supporte sans accident. On augmente peu à peu le vent et la proportion du gaz; au bout de cinq minutes, on a pris l'allure à laquelle on veut se tenir.

Pour chauffer un creuset de terre de dimension moyenne, j'emploie la disposition suivante (fig. 49). L'enveloppe AA du four est composée de deux briques réfractaires, taillées en creux de manière à former chacune la moitié du logement du creuset; ces deux briques sont réunies par des fils de fer; elles reposent sur une aire BB constituée par deux briques à plat, juxtaposées, placées sur un support en fer et laissant entre elles une cavité qui a la section représentée ci-contre et par laquelle arrive le jet de gaz. Ce jet vient s'épanouir sur un cône C en terre, situé devant l'orifice du chalumeau G, porté par une petite tige de fer *t* et maintenu par des calles en magnésie *mm*. Le creuset D repose sur un fromage, qu'on sépare du cône C par un peu de grès en poudre pour empêcher la soudure des deux pièces après la chauffe. La flamme s'échappe du four par l'intervalle compris entre le couvercle E et l'enveloppe AA. La disposition serait plus simple, si l'on chauffait le creuset par-dessus, au lieu de le chauffer par-dessous. Mais alors le dard du chalumeau venant frapper le couvercle du creuset, le ramollirait; la partie supérieure du creuset, ramollie elle-même quelque peu, prendrait, sous l'effort du couvercle, la forme indiquée ci-contre (fig. 50), et le passage pourrait être presque fermé aux gaz. Dans le four admettant le gaz par le bas, la flamme ne forme point de dard; on n'a pas à craindre de déformation du creuset. Ce même four offre, d'ailleurs, un autre avantage, c'est que les matières à chauffer occupant le fond du creuset, reçoivent plus de chaleur.

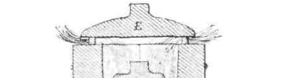


Fig. 49.
Chauffage des creusets de terre à haute température.

La température obtenue au moyen de ces appareils est extrêmement élevée. Elle est telle que j'ai pu fondre en vingt minutes, dans un creuset de Paris, un morceau de fer de 400 grammes; j'ai fondu dans le même temps des tubes de Bayeux, jusqu'à transformer la porcelaine en un verre transparent.

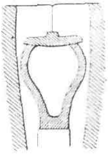


Fig. 50.

Sous l'action d'aussi hautes températures, les briques réfractaires du commerce employées à la confection des fours se dégradent assez rapidement; de plus, s'il s'en détache des parcelles qui soient entraînées par le courant gazeux, ces parcelles peuvent se porter sur le creuset, y fondre, y demeurer collées, et par suite en faire varier la tare. Pour ces raisons, les briques réfractaires ordinaires ne sont pas propres à la confection de fours dont on voudrait faire un fréquent usage, ni de ceux dans lesquels on voudrait chauffer des creusets au cours d'analyses. J'ai été ainsi amené à construire des fours en magnésie, substance absolument infusible aux températures les plus élevées. Voici comment est disposé celui que j'emploie pour la calcination de la chaux au blanc et pour d'autres opérations telles que l'attaque à la chaux des silicates infusibles (fig. 51).

Il se compose de trois petites briques carrées A, B, C, en magnésie, posées à plat les unes sur les autres. Ces briques sont percées de trous convenables qui forment un logement pour l'extrémité E du chalumeau et pour un très petit creuset de platine G, renfermant la matière à calciner et placé sur un fromage en magnésie. La brique C repose sur une brique réfractaire ordinaire D par l'intermédiaire des calles en magnésie. La flamme fournie par le chalumeau s'étale sur le couvercle du creuset, enveloppe ce creuset et sort tout autour du four en passant dans l'espace libre ménagé par les calles. Pour que, dans cette disposition comme dans les précédentes, la température du creuset soit portée le plus haut possible, il faut que les contacts des gaz chauds avec le platine et avec l'enveloppe du four se renouvellent le plus activement possible, c'est-à-dire que la vitesse d'échappement de la flamme tout autour du creuset soit aussi grande que possible. Dans ce but, la distance des parois du creuset à l'enveloppe de magnésie est réduite à 3 millimètres environ. Ici on fait arriver la flamme par le haut, parce que le dispositif est ainsi plus simple, sans entraîner pour cela les

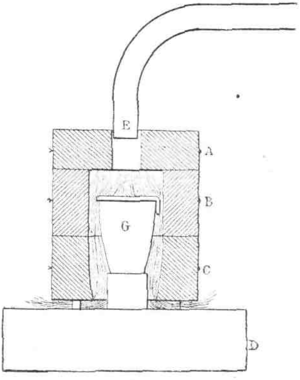


Fig. 51.
Chauffage des creusets de platine de petite dimension à haute température. (Échelle de 1/2 environ.)

inconvénients signalés dans la chauffe des creusets de terre d'assez grandes dimensions. Cet appareil permet, dans l'espace de trois minutes, de transformer en chaux caustique frittée le carbonate ou l'oxalate de chaux obtenu dans une analyse, ou encore de fondre en un verre bien homogène un mélange convenable d'un silicate riche en silice et d'un fondant tel que la chaux.

Fabrication des fours en magnésie. — Les briques dont les fours (fig. 51) sont formés, consistent en un mélange, très fortement comprimé, de magnésie calcinée au rouge et de magnésie calcinée au blanc.

Pour obtenir une certaine quantité de magnésie calcinée au rouge, on a recours au carbonate de magnésie du commerce qu'on chauffe dans un petit four à sole construit *ad hoc* (fig. 51 *bis*). On emploie pour cette construction de bonnes briques réfractaires ordinaires et de la terre à four. La brique A est mobile; elle permet de faire tomber sur la sole le *carbonate de magnésie*. La brique B est également mobile; on l'enlève pour étaler la matière et pour la retirer du four.

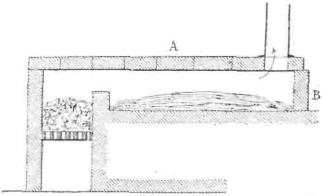


Fig. 51 *bis*.

Quand on s'est ainsi fait un approvisionnement de plusieurs kilogrammes de magnésie, on en prend la majeure partie, qu'on comprime fortement avec une presse hydraulique dans un moule semblable à celui qui est représenté ci-contre. L'enveloppe FF de ce moule est en fonte; le piston P, en fer, ne frotte contre l'enveloppe qu'à sa partie inférieure et est guidé dans le haut par la bague B. La magnésie est introduite en M par la partie inférieure du moule; à cet effet, on retourne l'appareil, on ôte le disque de fer D et l'on verse la magnésie; on replace le disque. La pression est donnée par le piston A d'une puissante presse hydraulique; dans mes expériences, j'employais une pression de 100.000 kilogrammes. La magnésie qui a déjà subi un retrait notable par la calcination au *rouge, éprouve encore par suite de la pression une* diminution de volume considérable; elle prend en même temps une certaine cohésion. On fait sortir du moule la petite brique ainsi obtenue en enlevant le disque D, plaçant des cales sous l'enveloppe FF et donnant la pression sur le piston P. Les tiges *tt* servent à empêcher le piston de tomber sur la brique quand celle-ci abandonne le moule; il pourrait, en effet, la briser dans sa chute

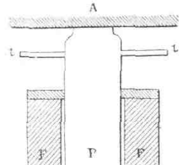


Fig. 51 *ter*.
(Échelle de 1/5 environ.)

Les briques de magnésie ainsi préparées sont portées à la température du

blanc. A cet effet, on les chauffe avec un fort chalumeau à air et gaz d'éclairage dans un four en briques réfractaires. Ce four se construit par assises de deux briques convenablement taillées et réunies au moyen de forts fils de fer (fig. 51 *quater*). Les briques de magnésie y sont empilées en aussi grand nombre que possible. Cette calcination leur fait éprouver un retrait extrêmement prononcé et les durcit considérablement.

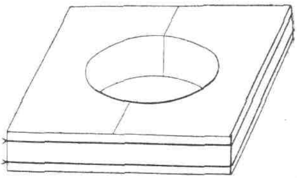


Fig. 51 *quater*.

On les réduit alors en poudre, de façon que les plus forts fragments obtenus n'aient pas plus de 1 millimètre de diamètre.

On mélange 9/10 de cette poudre avec 1/10 de la magnésie simplement calcinée au rouge; on soumet le mélange à une très forte pression dans le moule déjà décrit. On forme ainsi de nouvelles briquettes que l'on calcine au blanc.

Ces briquettes sont celles dont on se sert pour confectionner les fours de la figure 51. Elles ne subissent plus de retrait sensible par la chaleur. Elles ont une cohésion suffisante; cependant on les taille facilement au marteau et à la lime et l'on peut leur donner les formes les plus variées. Il arrive souvent qu'après plusieurs chauffes, elles se fendent en deux ou trois morceaux. Il suffit de les cercler avec un fil de fer pour que ces morceaux demeurent convenablement assemblés.

Pour comprendre la fabrication des briquettes de magnésie qui vient d'être indiquée, on n'a qu'à se reporter aux procédés qu'emploient les potiers quand ils veulent obtenir des pièces qui supportent le feu sans se briser. Ils forment leur pâte avec une très forte proportion de substances sableuses, qu'ils appellent improprement ciment, et une petite quantité d'argile qui durcit par la cuisson et relie les grains sableux. Dans une pâte ainsi constituée, il y a beaucoup de vide. Il en résulte que, sous l'action même brutale de la chaleur, les dilatations peuvent s'y produire sans entraîner de rupture; au contraire, une substance compacte, sans interstices comme le verre ou la porcelaine, serait brisée dans les mêmes conditions. Dans nos briques de magnésie, les grains de matière qui ont été calcinés au blanc, constituent le ciment des potiers, tandis que la magnésie calcinée au rouge représente leur argile.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE

L'acide carbonique peut se doser directement soit en poids soit en volume. J'emploie aujourd'hui, en toutes circonstances, la seconde méthode, pratiquée avec un appareil qu'on verra tout à l'heure et qui fournit un dosage très rapide et très précis. Mais cet appareil comporte une trompe à mercure. Pour les chimistes qui ne posséderaient pas de trompe, je rappellerai d'abord brièvement un

procédé de dosage en poids dont j'ai fait usage anciennement et qui n'exige aucun dispositif que chacun ne soit capable d'établir lui-même très facilement.

Dosage en poids. — La figure ci-jointe (fig. 52) fait suffisamment comprendre la disposition de l'appareil.

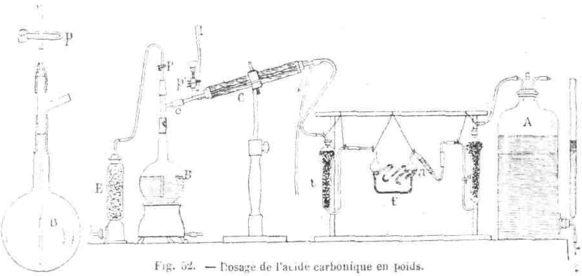


Fig. 52. — Dosage de l'acide carbonique en poids.

B ballon d'environ un litre et demi.
C condenseur incliné de façon que les condensations retombent dans le ballon.
E éprouvette contenant de la ponce imbibée de potasse.
t et t'' tubes à chlorure de calcium.
t' tube à boules, contenant une dissolution de potasse. (Un tube a, renfermant de la potasse en petits fragments, est joint à t'; il retient la vapeur d'eau entraînée hors de t' par le courant gazeux.)
A aspirateur jaugé.

Supposons qu'on veuille doser l'acide carbonique contenu dans un liquide. Le ballon B, portant le tube en T qui le surmonte et le tube effilé qui pénètre dans son intérieur, est séparé de l'appareil. On y fait bouillir de l'eau pour en chasser complètement l'air, après avoir fermé la pince p et en laissant sortir la vapeur par le caoutchouc c. On élimine l'excès d'eau par c en inclinant convenablement le ballon et tout en y maintenant l'ébullition; on ferme c avec un obturateur. Le ballon est ensuite taré. On plonge le caoutchouc dont est munie l'extrémité supérieure du tube effilé, dans le liquide à analyser; on ouvre la pince p. Le liquide se précipite dans le ballon qui est vide d'air. Quand il s'est rempli aux deux tiers, on ferme la pince p et on pèse de nouveau. L'excès de cette pesée sur la précédente représente le poids de l'eau introduite dans le ballon. On relie le ballon avec l'éprouvette E et l'on ouvre doucement p; on laisse le ballon se remplir ainsi d'air exempt d'acide carbonique jusqu'à refus; on enlève l'obturateur du caoutchouc c, et, tout en pinçant ce caoutchouc entre les doigts, on le raccorde avec le condenseur C. Par l'entonnoir e, on introduit, en faisant jouer convenablement p', un acide fort, étendu d'eau, destiné à décomposer les carbonates du liquide à analyser, et l'on chauffe le ballon à l'ébullition; en même temps, on met en marche l'aspirateur A.

Pour éviter toute chance de perte d'acide carbonique, on maintient dans les appareils, pendant toute la durée de l'opération, une pression inférieure de

5 à 10 centimètres d'eau à celle de l'atmosphère. Le feu doit être modéré, surtout au moment où le liquide du ballon commence à bouillir, afin que le passage des gaz dans le tube *t'* ne soit pas trop rapide et que l'absorption de l'acide carbonique soit complète. La vapeur d'eau condensée en C retombe dans le ballon; l'ébullition ne doit jamais être assez vive pour qu'il passe de l'eau dans le tube *t*. Dès que le dégagement de l'acide carbonique dans le ballon devient peu abondant, on l'active en faisant traverser le liquide par un lent courant d'air décarbonaté, et il suffit pour cela d'ouvrir la pince *p*. L'air, ainsi introduit, régularise parfaitement l'ébullition et balaie tout l'appareil. L'aspirateur jaugé permet de mesurer le volume de cet air. Quand on en a recueilli 300 centimètres cubes, écoulés en vingt minutes, on met fin à l'opération, c'est-à-dire qu'on sépare le système *t* et *a* de *t''*, puis de *t*, et qu'on éteint le feu sous le ballon.

On a pesé avant l'expérience le système des tubes *t'* et *a*. On le pèse maintenant de nouveau. L'augmentation de son poids représente l'acide carbonique cherché.

Le même appareil peut servir pour doser l'acide carbonique dans les matières solides. Dans le cas où elles ne sont aucunement décomposables à la température de l'ébullition, on peut les introduire dans le ballon avec l'eau qu'on y fait bouillir pour chasser l'air; mais alors on ne rejette aucune portion de cette eau, qui pourrait entraîner de la matière solide; l'opération se conduit comme on vient de le voir. Dans le cas contraire, l'air primitif du ballon ayant été chassé par la vapeur d'eau et remplacé par de l'air décarbonaté, on enlève le tube en T, on verse la matière dans le ballon et on raccorde immédiatement ce dernier avec l'appareil; on ajoute lentement l'acide, on fait bouillir, etc.

Perfectionnement du tube de Liebig. — La disposition du tube à potasse que j'employais pour le dosage en poids de l'acide carbonique, est une modification du tube de Liebig; elle présente sur ce tube des avantages que je crois devoir signaler et qui me l'ont fait adopter d'une manière générale pour l'absorption des gaz par les réactifs liquides (fig. 53).

Au lieu de cheminer à travers une série de boules, le gaz circule dans un tube *a*, *f*, *b* replié plusieurs fois, sorte de serpentin horizontal. Le réactif remplit à moitié la boule B jusqu'au niveau de la soudure *b*, et s'élève dans le tube *cde* jusqu'à la soudure *a*; la boule A ne sert qu'à parer à l'accident appelé absorption.

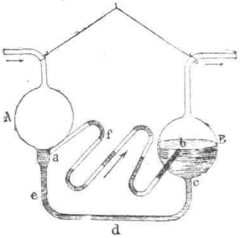


Fig. 53. — Tube de Liebig perfectionné.

Le jeu de l'appareil est fort simple. Le gaz arrivant en A refoule le réactif jusqu'à ce que l'orifice *a* du serpentin soit dégagé; il entre alors dans ce serpentin en chassant devant lui une colonne de liquide. Celle-ci, débouchant dans B, provoque une dénivellation et un léger changement de pression; de là mouvement du liquide de *c* vers *e* dans le tube *cde* et, par suite, entrée dans le serpentin d'une nouvelle colonne de liquide. Il se produit ainsi indéfiniment une succession de colonnes liquides et gazeuses.

Obligé de circuler dans un tube qui peut avoir jusqu'à 80 et 100 centimètres de long sur 3 ou $3^{mm},5$ de diamètre intérieur, et mis en contact intime avec des parois incessamment mouillées de réactif, le mélange gazeux abandonne jusqu'aux dernières traces du gaz qui doit être absorbé.

On remarquera que le serpentin est soudé en *a* sur le tube *cde* un peu élargi, et non sur la boule A; cela est nécessaire pour fractionner par très petites quantités le réactif entraîné dans le serpentin. Si la soudure *a* était transportée au milieu de la boule, la tranche de liquide qui doit être poussée dans le serpentin pour en dégager l'orifice ayant une grande section, son volume serait relativement considérable et suffisant pour remplir entièrement le serpentin ; le jeu des gaz et des liquides perdrait toute régularité.

Ce genre d'appareil peut servir dans toutes les occasions où il faut mettre en contact un gaz et un liquide absorbant. Il est surtout précieux quand le gaz qui doit être arrêté est dilué dans une masse considérable d'autres gaz, par exemple pour doser l'acide carbonique dans les atmosphères des sols, pour déterminer l'humidité de l'air, etc....

Le liquide circule avec le gaz; toutes ses parties concourent également à l'absorption; par suite, son poids total, pour produire un même effet, peut être considérablement diminué, ce qui accroît l'exactitude des pesées.

Si l'on a à absorber une très grande quantité de gaz, on augmente autant qu'on le veut la masse du liquide réactif, en soufflant au milieu du tube *d* une boule de dimension convenable.

Enfin, l'interposition du tube de Liebig ordinaire dans un appareil crée une pression à vaincre de plusieurs centimètres d'eau; le tube perfectionné n'y introduit qu'une pression qu'on peut réduire à 1/2 ou 1 centimètre.

Dosage en volume. — Faire le vide dans un appareil approprié au moyen de la trompe à mercure, aidée par l'ébullition de l'eau; déterminer le dégagement de l'acide carbonique par un acide plus énergique; aspirer le gaz dans une cloche graduée en faisant le vide à nouveau : tel est le principe de la méthode.

L'appareil comprend un ballon tubulé de 200 à 300 centimètres cubes (fig. 54), qu'on peut chauffer au moyen d'un bec Bunsen à chapeau. La tubulure est traversée par un tube *t* de très petit diamètre plongeant au fond du ballon et portant à son extrémité supérieure un entonnoir; une pince P embrassant un caoutchouc permet d'établir ou d'interrompre à volonté la communication entre le ballon et l'extérieur. Le col du ballon est relié à un tube T, de 1 centimètre de diamètre intérieur, de 40 centimètres de longueur, qui est refroidi par un courant d'eau continu circulant dans un manchon, et qui communique par un tuyau de plomb de petit diamètre *a* avec une trompe de Sprengel simplifiée, dont on verra plus loin la description.

Supposons d'abord qu'il s'agisse de doser l'acide carbonique dans une dissolution. On introduit par le col du ballon une petite quantité d'acide sulfurique étendue à 1/10; on adapte le bouchon B et l'on met en marche la trompe à mercure. On verse aussitôt un peu d'eau dans l'entonnoir et l'on desserre la pince; l'eau descend dans le tube *t*, chassant devant elle l'air qu'il contient. On serre la pince de façon qu'il reste un peu de liquide au-dessus du caoutchouc, puis

on chauffe le ballon. L'ébullition ne tarde pas à se produire; la vapeur formée expulse l'air, vient se condenser dans le tube T et retourne au ballon. On retire la lampe dès que l'extrémité B du tube T atteint une température difficile à supporter à la main. La trompe n'a bientôt à faire le vide que dans le tube T et le petit tuyau de plomb. Ce résultat est très rapidement obtenu; au bout de quelques minutes de marche, le mercure fait entendre, en tombant dans la trompe, un bruit sec qui annonce que le vide existe dans tout l'appareil.

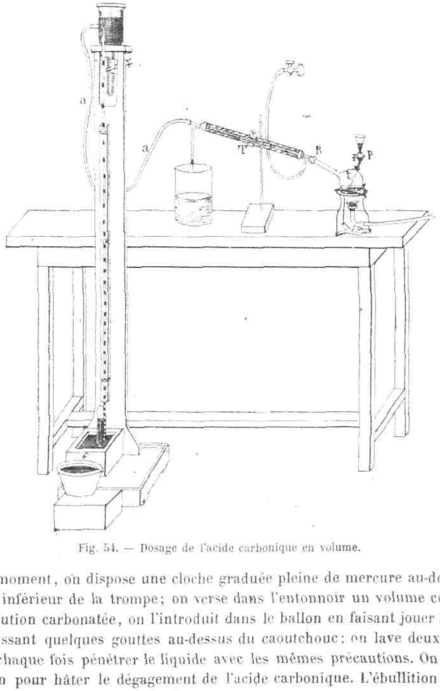


Fig. 54. — Dosage de l'acide carbonique en volume.

A ce moment, on dispose une cloche graduée pleine de mercure au-dessus de l'orifice inférieur de la trompe; on verse dans l'entonnoir un volume connu de la dissolution carbonatée, on l'introduit dans le ballon en faisant jouer la pince et en laissant quelques gouttes au-dessus du caoutchouc; on lave deux fois en faisant chaque fois pénétrer le liquide avec les mêmes précautions. On chauffe le ballon pour hâter le dégagement de l'acide carbonique. L'ébullition se produit; tout se passe comme pendant la purge de l'appareil. Peu d'instants après, le vide est fait et les dernières traces de gaz se sont rendues dans la cloche. On emploie une quantité de dissolution telle qu'on obtienne de 100 à 200 centimètres cubes d'acide carbonique.

On mesure le volume du gaz par les moyens en usage; on vérifie qu'il ne laisse pas de résidu appréciable après absorption par la potasse.

Remarquons que, si l'on a ajouté un excès suffisant d'acide sulfurique, l'appareil est à la fin de l'opération tout préparé pour un nouveau dosage. Dans ces conditions, une première expérience dure de 10 à 15 minutes, et les suivantes la moitié de ce temps.

Supposons maintenant l'acide carbonique engagé dans une combinaison solide. La matière ne peut plus être introduite par l'entonnoir. Dans ce cas, on la verse par le col du ballon, en l'additionnant d'eau; c'est alors cette eau qu'on fait bouillir pour purger d'air l'appareil, et, le vide fait, c'est l'acide étendu qu'on introduit en second lieu par l'entonnoir. Le gaz carbonique est recueilli et dosé en volume comme précédemment.

Lorsque la matière peut dégager de l'acide carbonique sous l'influence du vide ou de la chaleur, comme il arrive si elle contient des bicarbonates ou encore un carbonate neutre accompagné d'un sel ammoniacal, on y ajoute un alcali fixe pour éviter ce dégagement. Autrement, on perdrait une partie du gaz carbonique, qui se dégagerait à l'ébullition pendant la purge de l'appareil. Mais il est nécessaire que l'alcali introduit soit parfaitement décarbonaté; on peut dans ce but employer de la chaux, qui a été portée au blanc pendant quelques instants, puis éteinte en vase clos.

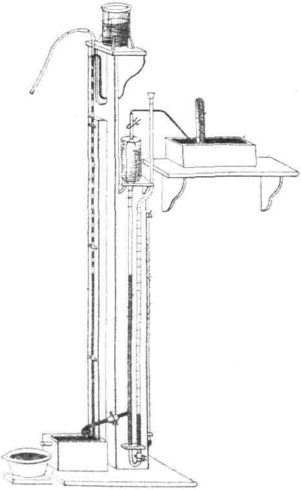


Fig. 55.

Toutes les fois que la substance à analyser contient de la chaux ou qu'on en a ajouté, il convient de substituer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, pour éviter la formation du sulfate de chaux qui gêne l'ébullition.

Lorsque l'eau qui circule dans le manchon est suffisamment fraîche, la condensation des vapeurs dans le tube T est complète, et il ne passe pas une goutte de liquide dans la cloche graduée. En été, il est bon, pour arriver à ce résultat, de refroidir l'eau employée en lui faisant traverser un récipient contenant de la glace.

La précision de cette méthode est aussi grande qu'on peut le désirer.

Au lieu de recueillir l'acide carbonique dans une cloche graduée, on peut le faire arriver immédiatement au sortir de la trompe dans un voluménomètre permettant de le mesurer très rapidement et avec une grande

exactitude. Dans ce but, j'adapte (fig. 55) au bâti de la trompe un voluménomètre semblable à celui qui est décrit plus loin, et n'en différant qu'en ce que sa capacité est de 150 à 200 centimètres cubes au lieu d'un litre. La figure ci-jointe fait suffisamment comprendre la disposition dont il s'agit. Le nouvel appareil n'entraîne aucun changement dans la marche du dosage. Il est particulièrement utile pour les dosages industriels devant être exécutés très rapidement.

Trompe à mercure simple. — La trompe représentée dans les deux figures précédentes se compose essentiellement d'un tube capillaire vertical d'une longueur de $1^{m},50$ environ et d'un diamètre intérieur de $1^{mm},5$ à 2 millim.; dans ce tube coule du mercure, qui est débité goutte à goutte par une tubulure latérale et qui vient d'un réservoir consistant simplement en une cloche à douille renversée; l'écoulement est réglé par une pince à vis embrassant un caoutchouc à vide. A son extrémité supérieure, le même tube est relié, au moyen de mastic Golaz, à un tuyau de plomb capillaire de faible diamètre, qui le met en communication avec le récipient où le vide doit être fait; son extrémité inférieure est recourbée en forme de tube à dégagement et plonge dans une petite cuve à mercure.

Les gouttes de mercure débitées par la tubulure latérale remplissent toute la section du tube vertical et enferment au-dessous d'elles des bulles gazeuses qu'elles poussent, comme le feraient de petits pistons, jusqu'à l'orifice inférieur.

L'espace qu'elles laissent derrière elles, au commencement de leur chute, est aussitôt rempli par une nouvelle quantité du gaz à extraire, dont la détente est instantanée; la pression de ce gaz diminue ainsi progressivement.

Le gaz extrait est recueilli dans une éprouvette placée au-dessus de l'orifice inférieur du tube vertical. Pour alimenter le réservoir, on y reverse de temps en temps, du mercure pris dans la cuve.

Une boule est soufflée au-dessus de la tubulure. Elle a pour but, dans le cas où le débit du réservoir viendrait à surpasser celui du tube vertical, d'empêcher, pendant quelques instants, que le mercure ne se répande dans le tuyau de plomb et de donner ainsi à l'opérateur le temps de serrer la pince à vis.

Quand le vide est obtenu, chaque goutte de mercure qui s'écoule dans le tube vertical, n'ayant plus au-dessous d'elle un matelas de gaz, fait entendre en tombant un bruit sec et caractéristique qui annonce la fin de l'opération.

DOSAGE DU CHLORE

On sait qu'en traitant à chaud par l'acide nitrique une liqueur contenant un chlorure ou de l'acide chlorydrique, on provoque un dégagement de vapeurs chloronitriques, et que, si l'acide nitrique est ajouté en quantité suffisante, la totalité du chlore peut être éliminée de la liqueur. Les vapeurs chloronitriques, reçues dans l'eau, s'y condensent intégralement et régénèrent les acides nitrique et chlorhydrique. Si cette eau contient en dissolution du nitrate d'argent, le dosage du chlore pourra se faire par celui du chlorure d'argent produit.

Mais une difficulté se présente dans la mise en pratique de ce procédé : les vapeurs chloronitriques altèrent rapidement toutes les matières organiques, liége, caoutchouc ou autres, qui peuvent servir à faire des bouchons, en sorte qu'il paraît impossible de clore les appareils. J'ai réussi à écarter cet inconvénient par la disposition suivante (fig. 56).

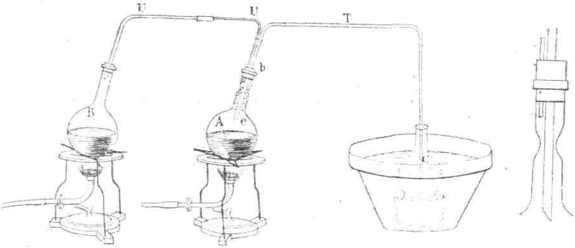


Fig. 56. — Dosage du chlore.

Le ballon A, d'une capacité de 100 à 150 centimètres cubes, dans lequel la liqueur à analyser sera chauffée avec de l'acide nitrique, a son col légèrement étiré vers le milieu et est muni d'un bouchon de liége *b* traversé par deux tubes T et U. Le tube T a au moins 8 millimètres de diamètre intérieur ; il laisse très peu de jeu entre lui et l'étranglement du ballon ; son extrémité *e* est taillée en sifflet pour faciliter l'écoulement de la vapeur condensée sur ses parois et des projections qui retombent dans le ballon A ; son autre extrémité est étirée et plonge au fond d'un petit ballon C, contenant une dissolution de nitrate d'argent et placé dans l'eau froide. Le tube U met en relation le ballon A avec le ballon B où l'on fera bouillir l'eau.

La liqueur à analyser étant introduite en quantité connue dans le ballon A, on y ajoute de l'acide nitrique pur. On chauffe les ballons A et B, de façon que ce dernier donne de la vapeur avant l'autre ; bientôt tous deux sont en ébullition. La vapeur d'eau arrivant par le tube U répand entre le bouchon *b* et l'étranglement du col une atmosphère gazeuse, qui s'écoule d'une manière continue de haut en bas et que les vapeurs chloronitriques ne pénètrent pas. Celles-ci vont se condenser dans le ballon C. On est averti que tout le chlore est expulsé du ballon A, quand l'ébullition jusque-là régulière devient intermittente et se produit par soubresauts. On retire alors le ballon C ; puis on débouche le ballon A, avant d'éteindre le feu sous B, pour éviter que le bouchon de liége *b* ne soit endommagé par les vapeurs nitriques qui se dégagent de A.

Le chlore peut être dosé directement en poids à l'état de chlorure d'argent. On peut aussi employer dans le ballon C un volume connu d'une dissolution titrée de nitrate d'argent, y doser l'argent resté en dissolution après l'extraction du chlore de la liqueur donnée, et déduire par différence l'argent précipité et par suite le chlore.

Lorsque le volume de la liqueur en expérience est assez considérable pour étendre l'acide nitrique au delà d'une certaine limite, les vapeurs chloro-nitriques ne se produisent pas dès le début de l'ébullition. La réaction ne commence puis ne prend toute son intensité que quand l'acide s'est suffisamment concentré.

La méthode s'applique sans modification à toutes les substances solides qui contiennent des chlorures attaquables à chaud par l'acide nitrique.

Elle offre une très grande précision.

Elle présente cet avantage qu'elle n'introduit pas le réactif fixe, le nitrate d'argent, dans la substance à analyser, et par suite, ne complique en rien le dosage ultérieur des éléments de cette substance autres que le chlore ; elle satisfait en cela à une recommandation générale et très importante faite aux analystes par M. H. Sainte-Claire Deville.

Elle est particulièrement utile pour éliminer le chlore et le doser dans une substance qu'on doit analyser par la *voie moyenne*, laquelle exige la transformation préalable de toutes les bases en nitrates.

Enfin, si dans la liqueur donnée le chlore est accompagné de substances organiques ou autres dont la présence serait un grave inconvénient pour son dosage par un procédé différent, il est séparé d'une manière parfaite de ces substances étrangères.

DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE

Lorsqu'on introduit un nitrate dans une liqueur bouillante contenant un sel de fer au minimum et de l'acide chlorhydrique en excès, l'acide nitrique est décomposé exactement en un équivalent de bioxyde d'azote, gaz que l'ébullition dégage entièrement, et en trois équivalents d'oxygène, qui font passer à l'état de sel au maximum six équivalents de sel ferreux. Si le sel ferreux est, par exemple, du protochlorure, la réaction est représentée par la formule suivante :

$$AzO^5 + 3HCl + 6FeCl = AzO^2 + 3HO + 3Fe^2Cl^3.$$

Gossart a eu le mérite de mettre le premier cette réaction à profit pour l'essai des nitrates. Il employait une quantité connue de protochlorure de fer, déterminait, par un moyen que je ne décrirai pas, la proportion de ce sel que l'action des acides nitrique et chlorhydrique n'avait pas fait passer au maximum, et en déduisait la quantité d'acide nitrique ayant pris part à la réaction.

Pelouze introduisit un perfectionnement important dans le procédé en indiquant l'emploi d'une dissolution titrée de permanganate de potasse pour doser le protochlorure non converti en sesquichlorure. Ce mode de dosage, bien connu aujourd'hui et fort employé, repose sur la propriété qu'ont les sels de fer au minimum de décolorer le permanganate de potasse ; mais il n'est pas sans inconvénient. Il y a bien d'autres substances que le protochlorure de fer qui décolorent la permanganate de potasse. Les matières organiques, par exemple,

en le décomposant, lui enlèvent sa teinte violette. Or, le plus souvent, ces matières sont présentes dans les nitrates du commerce.

Il n'y a pas lieu, pour cela, de renoncer à se servir de la réaction fondamentale écrite ci-dessus, laquelle est très nette et n'est en rien troublée par les matières organiques. Mais on peut chercher à en tirer meilleur parti.

J'ai pris cette même réaction pour point de départ d'un procédé de dosage rigoureux de l'acide nitrique dans lequel on dose non plus du fer, mais le bioxyde d'azote fourni par l'acide nitrique à déterminer, ou, en quelque sorte, cet acide lui-même successivement converti en bioxyde d'azote, puis rendu à l'état d'acide nitrique. En passant ainsi transitoirement à l'état gazeux, l'acide nitrique se sépare complètement des substances étrangères qui l'accompagnent dans la substance à analyser. La présence des matières organiques dans le nitrate donné n'apporte aucune gêne dans l'analyse et n'en diminue presque en rien la précision.

Au moyen de l'entonnoir E (fig. 57), on introduit successivement dans le petit

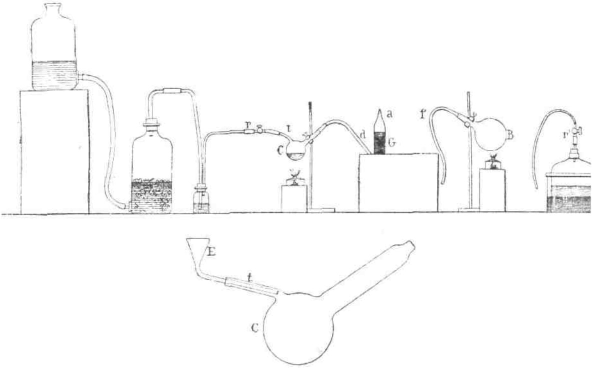


Fig. 57. — Dosage rigoureux de l'acide nitrique

ballon tubulé C la liqueur où l'on veut doser l'acide nitrique, une dissolution concentrée de protochlorure de fer, puis de l'acide chlorhydrique. On fait passer ces deux derniers liquides dans la capsule qui contenait le nitrate pour la laver.

On verse finalement dans E une petite quantité d'eau. Si la liqueur donnée est trop étendue, on la concentre préalablement par la chaleur, après l'avoir, au besoin, alcalisée avec de la chaux afin d'éviter les pertes d'acide nitrique pendant l'évaporation. On supprime l'entonnoir E et l'on adapte a la tubulure t un caoutchouc par lequel on fait arriver un courant d'acide carbonique pur. Le but de cette opération est de chasser complètement l'air du ballon C. Quand on a vérifié que le gaz sortant de la cornue est absorbé sans résidu par la potasse, on engage

le tube à dégagement *d* sous une cloche G, placée sur une cuve à mercure, bien purgée d'air et renfermant quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse; on arrête le courant d'acide carbonique en fermant le robinet *r*, et l'on chauffe doucement le ballon C au moyen d'une lampe à alcool. Le liquide devient d'abord noir; le bioxyde d'azote qui prend naissance rencontre, en effet, un sel de fer au minimum dans lequel il se dissout en donnant, comme on sait, des composés de couleur foncée. Mais ces composés ne résistant pas à la température de l'ébullition, on voit ensuite le liquide devenir jaune; quand il y a des matières organiques en présence, elles empêchent parfois cette dernière coloration de se produire nettement.

Le bioxyde d'azote se rend dans la cloche G; la potasse contenue dans cette cloche le dépouille des vapeurs acides qu'il a entraînées. Quand le dégagement est terminé, on fait passer de nouveau, pendant quelques instants, un courant d'acide carbonique pour balayer tout le bioxyde d'azote demeuré dans le tube *t* et dans le ballon C; celui-ci peut, d'ailleurs, avoir été bien purgé de gaz par la vapeur d'eau que fournit l'ébullition du liquide. Remarquons qu'il existe une certaine pression dans le ballon C, puisque le tube *d* est engagé sous le mercure. Il faudra en tenir compte pour faire pénétrer l'acide carbonique dans C et pour empêcher un refoulement du bioxyde d'azote contenu dans le tube *t*.

On a donc dans la cloche G tout le bioxyde d'azote fourni par la dissolution à analyser. Ce bioxyde d'azote ne peut être accompagné d'aucun gaz alcalin puisqu'il provient d'une liqueur acide, ni d'aucun gaz acide puisqu'il est en contact avec de la potasse. Mais il ne serait pas impossible qu'il contînt quelque hydrocarbure ayant pris naissance dans la décomposition des matières organiques jointes au nitrate donné. Aussi, au lieu de le mesurer en volume, je préfère le transformer en acide nitrique en lui offrant de l'oxygène, le faire absorber dans de l'eau et doser l'acide dans la dissolution par une liqueur titrée de chaux. Comme il n'y a, parmi les gaz neutres pouvant être présents, que le bioxyde d'azote qui soit capable de donner un acide en prenant de l'oxygène, on fera ainsi un dosage presque direct.

Dans un petit ballon B dont le col étiré est muni d'un tube de caoutchouc *f*, on fait bouillir de l'eau distillée de manière à en éliminer l'air d'une façon complète. Pendant que la vapeur se dégage par le caoutchouc *f*, on adapte ce caoutchouc, tout en maintenant l'ébullition, sur la partie supérieure *a* de la cloche G, partie que nous supposons convenablement étirée. On enlève alors la lampe placée sous le ballon B; celui-ci se refroidissant, la pression y diminue graduellement. D'une main, on casse la pointe a sous le caoutchouc; de l'autre, on pince le caoutchouc *f* pour modérer l'aspiration qui appelle le bioxyde d'azote en B. On fait en sorte que le niveau de la potasse s'élève lentement dans la cloche G; on arrête l'aspiration avant qu'il n'atteigne l'extrémité de la pointe *a*, de peur qu'il ne passe de la potasse en B, accident qu'il faut éviter avant tout. Pour transvaser en B le résidu de bioxyde d'azote demeuré en G, on introduit par la partie inférieure de la cloche quelques centimètres cubes d'hydrogène qui se mêle au résidu, puis on fait passer le mélange en B en desserrant le caoutchouc *f* et arrêtant le transvasement quand le niveau de la potasse atteint le même point que la première fois. On lave ainsi trois fois la cloche G à

l'hydrogène, après quoi on est bien certain d'avoir en B la totalité du bioxyde d'azote.

Le ballon B est alors séparé de la cloche et mis en relation avec un petit gazomètre A contenant de l'oxygène; le caoutchouc *f* reste pincé jusqu'à ce que la communication soit rétablie avec A. En ouvrant le robinet *r'*, on fait arriver en B du gaz oxygène; pour que le volume aspiré soit suffisant, on plonge le ballon encore chaud, dans l'eau froide. On voit immédiatement des vapeurs rutilantes se produire dans le ballon. En présence de l'eau et de l'oxygène, le gaz hypoazotique se convertit peu à peu en acide nitrique; pour que la conversion soit complète, on la laisse se poursuivre pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on dose l'acide de la dissolution par une liqueur titrée de chaux.

Quelques observations sont nécessaires.

Au début des opérations, on s'est appliqué à éliminer complètement l'air du ballon C. Cette précaution est indispensable. Si le bioxyde d'azote rencontrait une petite quantité d'oxygène gazeux, il formerait du gaz nitreux qui s'absorberait dans la potasse de la cloche et serait perdu pour l'analyse. A un volume d'oxygène resté dans le ballon C correspondrait ainsi une disparition de quatre volumes de bioxyde d'azote, d'après l'équation : $AzO^2 + O = AzO^3$; et un poids 8 d'oxygène ferait disparaître de la même manière un poids 54 d'acide nitrique.

Il est bon de graisser la queue de l'entonnoir et l'intérieur de la tubulure *t* qu'elle traverse, afin qu'il ne puisse s'infiltrer du liquide par capillarité dans l'espace compris entre cette queue et la tubulure.

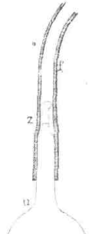


Fig. 58.

Lorsqu'on a obtenu le bioxyde d'azote dans la cloche G, on doit procéder sans retard à sa conversion en acide nitrique; car, en présence de la potasse, le bioxyde d'azote se transforme, à la longue, en protoxyde d'azote et en nitrite de potasse. Mais il n'y a là aucune cause d'erreur appréciable si le séjour du gaz dans la cloche est de très courte durée.

L'extrémité supérieure de la cloche G doit présenter une forme particulière (fig. 58). Elle comprend une partie étirée de 6 à 8 millimètres de diamètre sur laquelle vient s'appliquer le caoutchouc *f*. Cette partie est surmontée d'une petite pointe beaucoup plus fine, se terminant par une très petite boule pleine. La boule empêche la pointe de percer le caoutchouc. C'est cette pointe fragile qu'on casse sous le caoutchouc, après y avoir marqué, si l'on veut, un trait à la lime *z*.

Lorsqu'on fait passer du gaz, bioxyde d'azote ou hydrogène employé pour le lavage, de la cloche G dans le ballon B, on arrête l'aspiration au moment où le niveau de la potasse est compris dans la partie *u* un peu au-dessous du caoutchouc. Si on laissait le niveau s'engager dans la pointe fine, comme cette pointe est capillaire, elle retiendrait du liquide qui pourrait s'introduire en B. Ce serait là une cause d'erreur considérable, puisqu'on dose l'acide nitrique, produit ultérieurement en B, par une liqueur

alcaline titrée. Pour éviter ce même inconvénient, lorsqu'on vient d'adapter à l'extrémité de G le caoutchouc *f*, on doit, après avoir cassé la petite pointe de verre, prolonger un instant l'ébullition du liquide en B pour que la vapeur lave parfaitement la pointe et fasse retomber le peu de potasse qui a pu y rester. Par surcroît de précaution, on peut interposer entre G et B un tube de verre dans lequel ont été soufflées deux petites boules (fig. 59). Si une petite quantité de potasse était entraînée avec les gaz de G vers B, les boules l'arrêteraient.

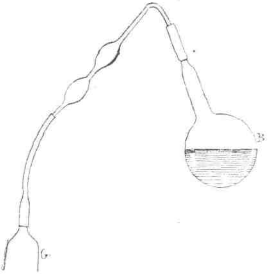


Fig. 59.

Pour préparer très rapidement un peu d'hydrogène, on introduit dans un tube de verre, fermé à une extrémité, un morceau de zinc, puis de l'acide chlorhydrique, et l'on ferme le tube avec un bouchon portant un tube à dégagement (fig. 60). On laisse se déverser la mousse qui se produit tout d'abord. L'appareil est bientôt purgé d'air et fournit de l'hydrogène qu'on emmagasine dans une ou deux cloches pour les opérations de l'analyse.

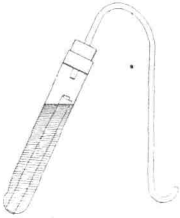


Fig. 60.

L'oxygène dont on a à faire usage, n'a pas besoin d'être parfaitement dépouillé d'air. On pourrait même quelquefois le remplacer par l'air ordinaire. Mais s'il y avait une certaine quantité de bioxyde d'azote à oxyder, il faudrait employer un trop grand volume d'air, ce qui conduirait à augmenter les dimensions du ballon B. Il vaut mieux en général avoir recours à l'oxygène.

Quant à l'acide carbonique dont on use au début de l'analyse, il est fourni par un appareil ordinaire à deux flacons, purgé d'air à l'avance et tout prêt pour l'emploi.

Dosage industriel. — S'il s'agit seulement de dosages industriels, par exemple d'essais de nitrates du commerce, je simplifie beaucoup la méthode qui vient d'être exposée. Je supprime la conversion du bioxyde d'azote en acide nitrique; je me contente de recueillir le gaz sur la cuve à eau, et de déterminer l'acide d'après la quantité de ce gaz en la comparant à celle que fournit une quantité connue d'une dissolution normale de nitrate pur; j'évite les calculs relatifs à la mesure des volumes gazeux en ramenant les gaz à la même pression. On n'a plus à faire ainsi que des lectures de cloches graduées. La méthode devient très rapide; elle est débarrassée de toute manipulation délicate, et praticable pour les personnes les moins formées aux opérations de la chimie : elle est véritablement industrielle.

Plusieurs objections semblent s'élever contre le mode d'évaluation que je viens d'indiquer. Le bioxyde d'azote est légèrement soluble dans l'eau ; de plus, en traversant l'eau, il rencontre de l'azote qu'il entraîne dans la cloche, et de l'oxygène avec lequel il forme de l'acide nitreux que l'eau absorbe. L'expérience prouve que, si l'on opère sur des volumes gazeux peut différents, ces causes d'erreur les affectent d'une manière à peu près identique, en sorte que la comparabilité des gaz fournis par le nitrate pur et par le nitrate à essayer n'est pas sensiblement altérée.

Il faut tout d'abord composer les liqueurs qui serviront aux expériences. Un calcul très simple montre que, si l'on veut obtenir un peu moins de 100 centimètres cubes de bioxyde d'azote en employant 5 centimètres cubes de liqueur normale de nitrate de soude ou de potasse, ces liqueurs doivent contenir par litre 66 grammes de nitrate de soude ou 80 grammes de nitrate de potasse. La dissolution type sera composée d'après cela ; on aura soin de faire fondre le *nitrate pour en expulser toute trace d'humidité*, avant d'en peser la quantité voulue. On pèsera 66 grammes du nitrate de soude, ou 80 grammes du nitrate de potasse à essayer. On dissoudra dans l'eau ; la liqueur obtenue sera filtrée ou simplement abandonnée au repos, pour que les matières terreuses se déposent, puis étendue à 1 litre.

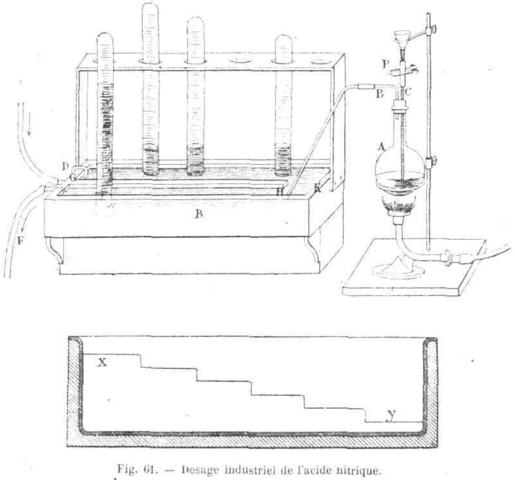


Fig. 61. — Dosage industriel de l'acide nitrique.

Dans un ballon A de 200 centimètres cubes (fig. 61), on verse environ 50 centimètres cubes d'une dissolution concentrée de protochlorure de fer, puis un égal

volume d'acide chlorhydrique du commerce. On adapte au ballon un bouchon de caoutchouc qui est traversé par deux tubes B et C. Le tube B, deux fois recourbé, sert au dégagement des gaz; sa partie horizontale plonge dans l'eau et fait fonction de réfrigérant; elle doit être d'assez petite section pour que les bulles gazeuses ne s'y arrêtent pas et soient chassées dans la cloche avec le liquide condensé. Le tube C est capillaire; il plonge au fond du ballon et porte un entonnoir et une pince *p*. On verse un peu d'acide chlorhydrique par le tube C pour en chasser l'air, et l'on serre la pince avant que l'entonnoir ne soit complètement vide. Le ballon est ensuite chauffé et maintenu à une assez vive ébullition. Quand l'appareil est purgé d'air, on verse dans l'entonnoir 5 centimètres cubes de la liqueur à essayer. On introduit lentement le liquide en faisant jouer la pince comme précédemment, puis on lave deux fois avec 10 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique. Le tube capillaire empêche l'arrivée brusque d'une grande quantité de liquide froid qui arrêterait l'ébullition et pourrait provoquer une absorption. Le gaz est recueilli dans une cloche graduée de 100 centimètres cubes. Lorsque tout dégagement a cessé, on peut commencer un autre essai sans arrêter l'ébullition.

Les opérations qui précèdent sont répétées avec la liqueur normale d'une manière toute semblable.

Une dizaine d'expériences peuvent se succéder sans interruption, si l'on a employé une quantité suffisante de protochlorure de fer. L'opérateur a toujours la faculté de compenser les pertes de liquide du ballon dues à l'ébullition, en ajoutant de l'eau ou de l'acide chlorhydrique.

Les gaz recueillis, on amène la pression à une valeur très sensiblement uniforme dans toutes les cloches, en les plaçant convenablement sur des gradins XY disposées dans la cuve figurée ci-contre. Quand cette condition est remplie, on lit les volumes gazeux. Les taux p. 100 d'acide nitrique sont obtenus immédiatement par de simples calculs de proportions.

Les nitrates du commerce sont riches d'ordinaire; ils renferment de 80 à 95 p. 100 de nitrate pur. Les volumes gazeux des diverses provenances seront donc tous peu différents et, par suite, comparables entre eux. Si l'on avait à essayer une matière pauvre en nitrate, on en emploierait plusieurs pipettes de 5 centimètres cubes, autant qu'il en faudrait pour avoir un volume de bioxyde d'azote à peu près égal à celui qu'aurait fourni la liqueur normale. On pourrait aussi, à la rigueur, opérer sur une quantité moindre de cette liqueur.

Pour préparer le protochlorure de fer, on attaque dans un ballon de 2 litres 200 grammes de petits clous par l'acide chlorhydrique à une température modérée. La liqueur chaude est filtrée pour être débarrassée du carbone en suspension provenant du fer, puis étendue à un litre avec les eaux de lavage du filtre.

La cuve employée est en bois doublé de plomb. Les vapeurs chlorhydriques qui s'y condensent, finiraient par communiquer à l'eau une acidité insupportable à la main. Pour remédier à cet inconvénient, on fait circuler dans la cuve un courant d'eau continu, entrant par D et sortant par F. Au reste, la partie de la cuve, où se fait la condensation de l'acide, est une simple rigole, isolée par une cloison GH et communiquant avec la cuve proprement dite par un seuil HK

qui s'élève sous l'eau à quelques millimètres de la surface. L'acide ne pénètre pas dans la cuve proprement dite ; il est emporté incessamment vers le trop-plein F.

Par le procédé que nous venons d'indiquer, on dose l'acide nitrique des nitrates quelles que soient les bases auxquelles il est combiné ; des divers éléments des nitrates, c'est cet acide dont la détermination intéresse le plus l'agriculture et l'industrie importante de la fabrication du salpêtre fondée sur l'emploi du nitrate de soude et du chlorure de potassium.

J'ai institué ce procédé pour le Service des Poudres et Salpêtres qui l'a adopté. Les exemples qui suivent donneront une idée du degré d'exactitude qu'il comporte.

DOSAGES EXÉCUTÉS POUR LE CONTRÔLE DU PROCÉDÉ.

	DISSOLUTIONS préparées. Poids de nitrate de soude pur dissous dans 100 c. c.	TITRES des dissolutions calculés d'après les chiffres de la 1re colonne et rapportés au n° 1.	VOLUMES de bioxyde d'azote obtenus.	TITRES DÉDUITS de ces volumes et rapportés au n° 1.
I.	6g,400	100	93,6	100
II.	6 ,109	95,45	89,2	95,3
III.	5 ,790	90,47	84,5	90,3
IV.	5 ,515	86,17	80,8	86,3
V.	5 ,305	82,39	77,5	82,8

L'accord entre les titres réels et ceux que l'on déduit de l'analyse, est aussi complet qu'on peut le demander à un procédé industriel. Ainsi la vérification est satisfaisante pour le cas où l'on opère sur des matières riches en acide nitrique, telles que les nitrates du commerce.

Passons au cas de matières plus pauvres, telles qu'on en rencontre dans la fabrication du salpêtre :

	DISSOLUTIONS préparées. Poids de nitrate de soude pur dissous dans 100 c. c.	TITRES des dissolutions calculés d'après les chiffres de la 1re colonne et rapportés au n° 1.	VOLUMES de bioxyde d'azote obtenus.	TITRES DÉDUITS de ces volumes et rapportés au n° 1.
VI.	2g,973	46,46	43,9	46,9
VII.	2 ,017	31,51	30,1	32,1
VIII.	0 ,993	15,51	15,0	16,0
IX.	0 ,518	8,10	8,1	8,6

La différence entre les titres réels et les titres fournis par l'analyse va s'accentuant à mesure que la richesse en acide nitrique diminue. Cela est très naturel ; les conditions d'expérience du n° IX et du n° I ne sont plus suffisamment comparables, les quantités de gaz dégagés à travers l'eau étant très différentes dans les deux cas.

Mais il est possible d'arriver, avec les liqueurs pauvres, au même degré d'approximation qu'avec les liqueurs riches ; il suffit d'en augmenter les doses em-

ployées, de telle sorte qu'on recueille toujours des volumes gazeux sensiblement égaux.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE EN PRÉSENCE DE BASES QUELCONQUES (ALCALIS, TERRES, OXYDE DE FER, ALUMINE) PAR L'EMPLOI DU SILICATE DE FER A HAUTE TEMPÉRATURE ET ULTÉRIEUREMENT DU CHLORE

Tous les procédés de dosage de l'acide phosphorique qui reposent sur la précipitation de cet acide à l'état de phosphate insoluble dans une liqueur complexe, perdent beaucoup de leur exactitude quand ils sont appliqués à la recherche de très petites quantités d'acide disséminé dans une grande masse de matières étrangères. Il arrive même que, dans l'analyse des roches, ils sont en défaut dès la première opération : on ne parvient pas à dissoudre dans une liqueur fortement acide la totalité de l'acide phosphorique que renferment les roches, à moins qu'elles n'aient été réduites au préalable en une poudre tout à fait impalpable.

N'espérant pas perfectionner ces procédés, j'ai eu recours à des moyens absolument différents. La méthode dite citro-uranique n'était pas connue à l'époque où je décrivais le mode de dosage qui suit (*Comptes rendus*, 1864-1868). Elle lui est préférable dans la plupart des analyses courantes, parce qu'elle est plus rapide et plus simple. Mais le mode de dosage en question est toujours le plus rigoureux, et, je crois, le plus recommandable quand on a à rechercher de très petites quantités d'acide phosphorique dans des substances minérales complexes, telles que la terre végétale, les roches, les fers, fontes et aciers; les métallurgistes particulièrement l'ont appliqué avec fruit : aussi le décrirai-je en détail.

J'ai voulu d'abord mettre à profit la volatilité du phosphore pour le séparer; j'ai réussi à décomposer les phosphates terreux par la silice, à la température du blanc, dans une atmosphère réductrice d'oxyde de carbone; le phosphore libre et volatilisé allait se fixer dans une dissolution de nitrate d'argent ou sur du cuivre chauffé vers 400°. Mais la présence du fer devient alors un obstacle insurmontable ; ce métal absorbe du phosphore et le retient aux plus hautes températures.

N'étant pas parvenu à éliminer le fer d'une manière simple, j'ai pensé à m'en servir et à tirer parti de son affinité pour le phosphore. Je me suis donc proposé :

1° De fondre la matière, objet de l'analyse, en présence d'un excès de fer et de silice, de manière à obtenir une fonte dans laquelle serait réunie la totalité du phosphore et une scorie complètement dépouillée d'acide phosphorique ;

2° De doser le phosphore dans la fonte par quelque procédé rapide et exact.

On verra qu'il est facile de doser dans la fonte, en même temps que le phosphore, tous les autres métalloïdes qu'elle renferme ordinairement; ce qui rend le procédé tout à fait propre aux recherches métallurgiques..

On sait que si l'on chauffe jusqu'à fusion, dans un creuset brasqué, un mélange, en proportions convenables, d'oxyde de fer, de chaux et d'argile ou de

sable, on arrive à réduire l'oxyde métallique; c'est ce que l'on fait dans les essais de fer, en petit, et dans les hauts fourneaux, en grand. Dans ces opérations, le phosphore, s'il est présent, se partage entre le laitier et la fonte obtenus. Le grand problème de la métallurgie, aujourd'hui à peu près résolu, est de le laisser tout entier dans le laitier; pour nous, nous chercherons et nous parviendrons plus aisément à le faire passer tout entier dans la fonte.

Les phosphates terreux sont irréductibles par le charbon seul. Mais, en présence du fer, ils ne résistent plus au charbon, quand leurs bases peuvent être transformées en silicates; il se forme alors du phosphure de fer. Cette réaction ne se poursuit pas jusqu'au bout, parce que le fer fondu se sépare des matières phosphatées; c'est pour cela qu'il y a partage du phosphore entre la fonte et le laitier. Mais si l'on fait en sorte que le métal reste au contact des phosphates, la réduction de ces derniers ne sera plus enrayée.

On réalise cette condition en introduisant dans le mélange à fondre du silicate de fer basique. Dans les conditions de l'expérience, ce silicate fond et se réduit peu à peu; il fournit ainsi une source continue de fer au sein du laitier auquel il est intimement mêlé; la fusion des matières, au lieu d'être un obstacle, devient ici très favorable. Le fer formé donne du phosphure de fer sans qu'aucune circonstance tenant à l'état physique des matières vienne arrêter son action. Indépendamment de cette réaction, il s'en produit une autre : les phosphates terreux, rencontrant du silicate de fer, forment par double échange du phosphate de fer; mais celui-ci est directement réduit par le charbon et même par l'oxyde de carbone. On ne saurait dire quelle est la part de chacune des deux réactions dans la réduction de l'acide phosphorique. Mais il est certain que la totalité du phosphore passe à l'état de phosphure dans la fonte obtenue.

Voyons d'abord le détail des opérations par lesquelles on arrive à la production de cette fonte; nous étudierons ensuite le dosage du phosphore et des autres métalloïdes qu'elle renferme.

Préparation du silicate de fer. — Il est essentiel que ce réactif ne contienne pas une trace appréciable de phosphore. On prend :

70 grammes de sable blanc en poudre fine, lavé à l'acide chlorhydrique bouillant;

120 grammes de peroxyde de fer provenant de la calcination au rouge du sulfate de fer purifié par cristallisation;

40 grammes de limaille fournie par un fer aussi pur que possible.

La limaille est destinée à former du protoxyde de fer avec l'excès d'oxygène du sexquioxyde.

Ce mélange est chauffé dans un creuset brasqué au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et air. On élève rapidement la température, de façon à empêcher la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone avant sa combinaison avec la silice et celle du silicate par la brasque. On atteint le plus vite possible le rouge blanc, et l'on arrête le chauffage quand le creuset projette une foule d'étincelles brillantes, ce qui prouve que le silicate fondu entre en contact avec la brasque et commence à être réduit en fer et silicate acide. On retire aussitôt le creuset du four où il est placé; après refroidissement, on y trouve une matière verte, fondue, mais bulleuse, un culot de fer et de grenailles disséminées. En concas-

sant la masse, on peut d'abord en séparer le culot et les grenailles; il faut ensuite pulvériser la matière restante, pour retirer au moyen d'un barreau aimanté, des grenailles d'une extrême finesse. Le silicate en poudre ainsi obtenu contient environ 40 p. 100 de silice et 60 de protoxyde de fer. Si des traces de phosphore existaient dans le mélange traité, elles ont été prises par le fer et éliminées avec lui.

Proportion de silicate de fer à employer. — Les alcalis et les terres qui accompagnent les phosphates dans la matière à analyser, se saturent de silice aux dépens du silicate de fer ajouté. Si l'on suppose que cette saturation se fasse et s'achève avant toute autre réaction, il faut qu'elle laisse subsister dans la matière en fusion assez de silicate de fer pour que les phosphates soient attaqués. Au total, il faudra donc employer au moins autant de silicates qu'en exige la saturation de toutes les bases, combinées ou non à l'acide phosphorique. Or chacune de ces bases réclame pour se saturer, c'est-à-dire pour devenir incapable de décomposer le silicate de fer, une proportion de silice différente. Des expériences directes m'ont montré que la soude cesse d'éliminer l'oxyde de fer de son silicate dès qu'elle est unie à 3 équivalents de silice SiO^2; la potasse s'arrête à $2^{éq},5$; la chaux à 2 équivalents; l'alumine et la magnésie à $1^{éq},5$.

D'après cela, si l'on connaît la composition en bases de la substance à fondre, on calculera aisément la quantité de silicate de fer au delà de laquelle tout excès de ce composé sera sans effet utile et se retrouvera dans le laitier.

Supposons, par exemple, qu'on ait à analyser une matière contenant, en équivalents, 1 d'alumine, 3 de silice et 2 de chaux.

1 équivalent	d'alumine	exige	1,5	équivalent de silice.
2 —	de chaux	—	4,0	— —
	Total.		4,5	

Comme le mélange renferme déjà 3 équivalents de silice, il suffit pour la saturation des bases, de lui ajouter une quantité de silicate de fer pouvant lui fournir $2^{éq},5$ de silice. Toute quantité de silicate basique ajoutée en excès se retrouvera dans la scorie à l'état de silicate acide $2FeO.3SiO^2$; car il résulte d'expériences dues à M. Richardson que les silicates de fer sont partiellement réduits par le charbon seul jusqu'à ce qu'ils atteignent cette composition, à laquelle la réduction s'arrête. La composition de la matière à analyser étant en général imparfaitement connue, on fera le calcul précédent d'une manière approximative, en forçant la dose de silicate. Au reste, le succès de l'opération se reconnaît à deux signes : la fusion parfaite de la scorie et la couleur verdâtre de sa poussière, couleur due à un excès de silicate de fer.

Pour rendre la fusion possible, il faut souvent ajouter aux matières du carbonate de chaux.

Creusets brasqués. — On prépare très simplement les creusets brasqués nécessaires pour notre analyse de la manière suivante. On enduit intérieurement un creuset de terre, sur une épaisseur de 2 millimètres vers les bords et de 4 millimètres au fond, d'une pâte ferme formée de charbon de cornue pulvérisé et d'eau sucrée; on lisse la surface de l'enduit avec une cloche de verre et on fait

sécher à une douce chaleur. Cette brasque prend au feu une telle consistance qu'elle demeure intacte lorsque la terre du creuset commence à se ramollir.

Quand on chauffe dans un creuset brasqué une matière pulvérulente, on doit avoir soin d'élever lentement la température pour éviter l'entraînement de parcelles de la matière par les gaz provenant de la décomposition du sucre.

On peut fabriquer, comme on vient de le voir, divers objets en charbon d'un usage fréquent. Par exemple, pour faire un creuset en charbon, on enduit de pâte l'intérieur d'un creuset de porcelaine vernie ; on fait sécher doucement, on chauffe au rouge ; après quoi, le creuset en charbon se détache aisément de la porcelaine. Quand un pareil creuset, ayant servi plusieurs fois, commence à se détériorer, il suffit souvent de le plonger dans une dissolution concentrée de sucre et de le faire ensuite sécher pour le remettre en état. Veut-on un tube en charbon ? On fait un cylindre en papier à filtre, on le ferme à une extrémité et on y verse un mélange fluide de charbon de cornue et d'eau sucrée; si l'on fait ensuite écouler la pâte au dehors, il reste sur le papier une couche de matière, qui, après dessiccation et calcination à l'abri de l'air, donne un tube. En sciant ce tube longitudinalement, on obtient des nacelles.

Fusion. — Le mélange de la substance phosphatée réduite en poudre et du silicate de fer est contenu dans un creuset brasqué de 4 centimètres de large sur 8 de haut, dimension bien suffisante pour les quantités de matières à traiter ; il est recouvert d'un disque de charbon de cornue. Le couvercle en terre du creuset est luté avec de la terre à four; un petit orifice est ménagé pour l'écoulement des gaz. Le creuset est placé dans un four en briques réfractaires et chauffé par-dessous avec un chalumeau à gaz d'éclairage et air; la disposition est une de celles qui ont été décrites précédemment à propos du chalumeau. Le chauffage, très faible au début, est augmenté progressivement jusqu'à la température du blanc, qu'on maintient 20 minutes. Puis on éteint le feu, on retire le creuset et on laisse refroidir. La scorie et le culot de fonte n'adhèrent pas à la brasque et s'extraient sans difficulté. Au moyen d'un barreau aimanté, on recueille les parcelles de grenaille qui ont pu rester dans le creuset. On concasse la masse ; on sépare les fragments du culot et les grenailles avec le barreau aimanté; puis la scorie est pulvérisée et visitée de nouveau avec le barreau, de manière à être débarrassée des dernières traces de fonte. Si l'on craint qu'elle n'en garde encore, on la soumet à l'analyse avec la fonte recueillie.

Analyse de la fonte. — Le but que nous nous sommes proposé est le dosage du phosphore dans la fonte obtenue, additionnée ou non de scorie. Le procédé que je vais exposer permet de déterminer également tous les autres métalloïdes qui se trouvent en présence.

Remarquons d'abord que nos efforts doivent tendre à éliminer le fer. En effet, le fer apporterait une grande gêne dans le dosage du phosphore et même, vu sa très forte proportion, dans le dosage de tous les autres métalloïdes. Nous allons, d'ailleurs, arriver à une séparation si parfaite du fer, que notre procédé pourra servir à la recherche de très petites quantités de métalloïdes contenus dans une grande masse de ce métal, recherche qu'ont fréquemment à faire les métallurgistes.

Le chlore attaque à une douce chaleur le fer, la fonte et l'acier, et transforme

en chlorures volatils le métal et les métalloïdes qui l'accompagnent, soufre, phosphore, arsenic, silicium, sauf le carbone. Mais le sesquichlorure de fer forme avec le perchlorure de phosphore une combinaison stable qui rend inefficace toute tentative faite en vue d'éliminer le chlorure de fer par l'application de la chaleur seule.

J'ai réussi à séparer les chlorures de fer et de phosphore en faisant intervenir le chlorure de potassium. Si l'on fait passer le composé dont il s'agit, volatilisé par la chaleur, sur du chlorure de potassium à 300 ou 400 degrés, le sesquichlorure de fer y est absolument retenu alors même que la température est ensuite élevée jusqu'au rouge, et le perchlorure de phosphore est mis en liberté. Sur les chlorures des autres métalloïdes le chlorure de potassium est sans action. De là un moyen de séparer la totalité du fer de notre fonte. On conçoit donc qu'on puisse obtenir, par une disposition convenable d'appareil, d'une part le charbon, résidu de la fonte traitée, et la scorie si elle a été aussi soumise à l'action du chlore, d'autre part, le fer à l'état de sesquichlorure en combinaison avec du chlorure de potassium, enfin les chlorures volatils des autres métalloïdes, notamment celui de phosphore, qu'il sera dès lors facile de doser.

Les figures 62 et 63 font comprendre la disposition que je donne à l'appareil.

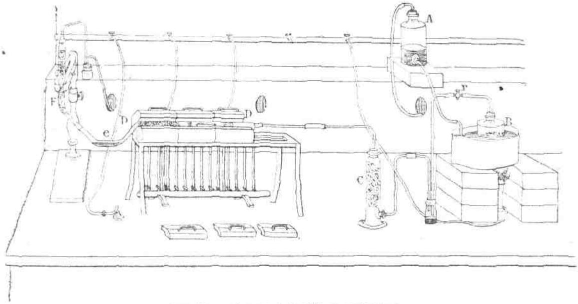


Fig. 62. — Dosage de l'acide phosphorique.

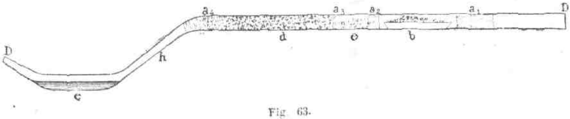


Fig. 63.

AB appareil producteur de chlore.

A flacon contenant de l'acide chlorhydrique du commerce.

B flacon contenant du bioxyde de manganèse et maintenu au bain-marie à une température voisine de 40°.

r robinet de verre.

C éprouvette à chlorure de calcium.

DD tube de verre vert, façonné à la lampe, de 12 millimètres de diamètre, couché au-dessus d'une rampe à gaz, et renfermant :

a_1 a_2 a_3 a_4 tampons d'amiante;

b nacelle de porcelaine contenant toute la fonte recueillie (3 grammes environ), culot et grenailles, le tout réduit, au tas d'acier, en fragments de la grosseur d'une tête d'épingle);

c scorie (on la supprime le plus souvent, quand on est certain qu'elle n'a gardé aucune trace de fonte);

d chlorure de potassium concassé en très petits fragments, pur et sec, employé à raison de 10 grammes pour 1 gramme de fonte;

ampoule contenant de l'eau distillée, dans laquelle les chlorures viendront se condenser et se transformer en acides sulfurique, phosphorique, arsénique et silicique.

F tube contenant des fragments de porcelaine imbibés d'eau distillée, destiné à retenir les dernières traces d'acide phosphorique et muni à sa partie supérieure d'un tube par lequel s'échappe le courant de chlore pour se rendre dans un petit laveur, témoignant de l'activité du dégagement, et finalement dans un carneau d'appel.

Voici la série des opérations que comporte l'analyse. On purge, par les moyens ordinaires, l'appareil à chlore, compris le laveur et l'éprouvette desséchante; le gaz est pur quand il s'absorbe entièrement dans une dissolution de potasse; on le laisse alors se dégager dans un carneau jusqu'à ce qu'on en ait besoin. On introduit dans le tube à analyse, qu'on suppose contenir déjà la quantité convenable de chlorure de potassium, d'abord, s'il y a lieu, la scorie qu'on place entre deux tampons d'amiante, puis la nacelle de porcelaine avec un poids connu de fonte, et enfin un fort tampon d'amiante a_1 destiné à empêcher tout retour en arrière des chlorures volatilisés. Le tube est ensuite couché au-dessus de la rampe à gaz, qu'on allume; on y fait passer un courant d'air sec. De la vapeur d'eau se condense dans la partie effilée *h* du tube qui précède l'ampoule; on la fait disparaître en chauffant cette partie avec un bec Bunsen. Il est nécessaire que le tube et son contenu, ainsi que le chlore qu'on y introduira, soient parfaitement desséchés; l'eau réagirait sur les chlorures des métalloïdes et les transformerait en acides oxygénés qui resteraient fixés sur le tube ou sur la potasse du chlorure de potassium.

L'appareil à chlore et le tube à analyse ainsi préparés, on éteint le feu sous la nacelle; on verse dans l'ampoule quelques centimètres cubes d'eau distillée; puis on relie *e* à F et le tube DD à l'éprouvette C au moyen de caoutchoucs.

On fait passer le chlore. Quand l'air est entièrement chassé de l'appareil, on rallume le feu sous la nacelle de façon à chauffer modérément. L'attaque de la fonte ne tarde pas à commencer, et l'on voit voltiger au-dessus du métal une multitude de paillettes brillantes de sesquichlorure de fer, jusqu'au moment où, toute la paroi du tube étant chauffée, les paillettes sont remplacées par une vapeur rouge orange qui persiste jusqu'à la fin de l'attaque. Quand cette vapeur cesse de se produire malgré une élévation sensible de température, on peut être certain que tout le phosphore a été complètement expulsé du résidu laissé par la fonte, lequel consiste principalement en charbon.

Pendant l'attaque, le chlorure de potassium s'est imbibé peu à peu et très nettement d'un liquide rouge foncé; la ligne de démarcation entre le blanc du chlorure alcalin demeuré intact et le rouge du chlorure double est bien tranchée, ce qui prouve que la fixation du fer est parfaite.

Si la fonte contenait du phosphore en quantité notable, du perchlorure de phosphore s'est condensé en croûtes blanches cristallines dans la partie effilée *h*

du tube. On les fait disparaître en chauffant légèrement avec une lampe. On voit encore passer dans cette partie des gouttes jaunes de chlorure de soufre, d'autres très mobiles de chlorure de silicium. La chaleur de la lampe chasse ces divers produits dans l'eau, où ils se transforment en acides oxygénés au maximum.

Quand l'attaque est terminée, il est nécessaire d'élever la température de la colonne de chlorure de potassium jusqu'au point où le verre commence à se ramollir. Il peut, en effet, se trouver dans la portion imbibée de chlorure ferro-potassique de petites gouttes de chlorure double de fer et de phosphore que le chlorure de potassium, enduit d'un autre sel, ne peut plus atteindre et décomposer. Il faut chasser ce chlorure double par une élévation de la température, le volatiliser et le faire passer sur le chlorure de potassium encore intact. Presque toujours le perchlorure de phosphore réapparaît alors dans la partie effilée du tube à analyse, ce qui justifie la précaution recommandée. Quand cette partie demeure nette malgré la continuation du chauffage sous le chlorure de potassium, on est certain que tout le phosphore a été expulsé.

Le débit du chlore, pendant toute la durée de l'expérience, est réglé de façon qu'il s'en dégage à peu près une bulle par seconde au barboteur de sortie. Il faut qu'il sorte de l'appareil du chlore en excès afin qu'il n'y rentre pas d'air. Mais ce dégagement doit être très modéré; autrement des poussières d'acide phosphorique peuvent être entraînées au dehors malgré la colonne de fragments de porcelaine humides; les corps ne s'absorbent, en effet, qu'avec difficulté quand ils sont à l'état de poussières solides dénuées de tension.

On observe presque toujours l'apparition d'un anneau infiniment mince, rouge brun, à la naissance de l'ampoule. Il ne faudrait pas croire que cet anneau est formé par du chlorure de fer entraîné; il consiste en chlorure de vanadium. Mais la quantité de matière qu'il représente est si faible qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

Le métal atteint souvent le rouge pendant l'attaque. Cela ne présente d'inconvénient que s'il est légèrement oxydé. Dans ce cas, l'oxyde peut, grâce à la chaleur, être réduit par le carbone; ce qui introduit une erreur dans le dosage de ce dernier corps. Il faut alors opérer à la plus basse température possible et faire durer l'analyse plus longtemps.

Il est indispensable que le chlorure de potassium soit exempt de silice et de sulfates. Ces corps oxydent, sous l'action de la chaleur, le phosphore du perchlorure et provoquent une formation d'acide phosphorique qui reste avec le chlorure de potassium et est perdu pour l'analyse. On préparera donc le chlorure de potassium en calcinant celui du commerce, le dissolvant dans l'eau, précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, filtrant, évaporant la liqueur légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique et faisant cristalliser par refroidissement.

Le chlorure double de fer et de potassium demeure liquide pendant l'analyse; il boucherait les interstices libres du chlorure de potassium si ce dernier était réduit en poudre trop fine et obstruerait le passage des gaz et vapeurs. Pour éviter cet inconvénient, il suffit de faire passer le chlorure alcalin, après l'avoir pulvérisé, sur un tamis à mailles de 1 millimètre et de n'employer que ce qui en reste sur le tamis.

L'attaque de la fonte terminée, on laisse refroidir le tube DD dans un courant de chlore, puis on détache l'ampoule *e* par un trait de lime donné sur la partie étirée *h*; on fait couler le liquide dans une capsule de porcelaine, et, sans séparer de l'ampoule le tube F, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée.

Tout le liquide de lavage est recueilli; son volume ne dépasse pas 25 centimètres cubes. Il reste de la silice sur les parois de l'ampoule. On l'enlève en la dissolvant dans une dissolution chaude de soude parfaitement pure; et pour être bien certain de la pureté de cette soude, on la prépare soi-même par l'oxydation du sodium dans de l'eau distillée.

Le liquide extrait de l'ampoule contient du chlore, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, de l'acide sulfurique, de la silice, de la soude et de l'acide chlorhydrique qui provient de la décomposition de l'eau par les chlorures de phosphore, d'arsenic, de soufre et de silicium. Ce liquide est évaporé doucement dans une capsule de porcelaine. Le chlore a bientôt disparu. En continuant à chauffer, on éliminerait bien l'acide chlorhydrique, mais on pourrait perdre en même temps de l'acide phosphorique. Il vaut mieux ajouter de l'acide nitrique pour déterminer le dégagement des vapeurs chloronitriques; on reconnaît que l'élimination de l'acide chlorhydrique est complète quand les gouttelettes obtenues en condensant sur une lame de verre froide les vapeurs qui s'échappent de la capsule, ne donnent plus de trouble avec le nitrate d'argent.

On verse alors dans la capsule du nitrate d'argent en dissolution concentrée et l'on évapore à sec. On continue ensuite à chauffer de manière à fondre le nitrate d'argent; on promène le nitrate fondu sur les parois de la capsule, afin qu'il entre bien en contact avec toute la matière. Dans ces conditions, les acides phosphorique et arsénique, libres ou combinés à des alcalis, se transforment nettement en sels d'argent à trois équivalents de base. La soude, présente dans la capsule en certaine quantité, ne modifie en rien cette réaction; mais il n'en serait pas de même d'une base terreuse. La saturation des acides phosphorique et arsénique est terminée quand on ne voit plus se dégager de petites bulles gazeuses à la surface du nitrate en fusion; ces bulles proviennent de la décomposition de l'acide nitrique mis en liberté.

On doit avoir soin de n'élever la température, dans l'opération précédente, que jusqu'au point nécessaire pour la fusion du nitrate d'argent. La silice est alors sans action sur ce nitrate; elle ne s'empare pas de son oxyde. Il y a plus : les nitrates alcalins, au sein de nitrate d'argent fondu, ne sont pas eux-mêmes décomposés par la silice; en sorte que la totalité de cette dernière substance demeure, si l'on observe la précaution indiquée, à l'état libre.

La capsule refroidie, on reprend son contenu par l'eau bouillante et l'on filtre. Le nitrate de soude, le nitrate d'argent en excès et le sulfate d'argent passent dans la dissolution; la silice, le phosphate et l'arséniate d'argent restent insolubles; on fait retomber dans la capsule, avec une pissette, ce qui a pu en passer sur le filtre.

Voyons maintenant comment on dosera les divers métalloïdes présents dans la substance donnée.

Dosage du soufre. — Dans le liquide filtré, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, puis l'acide sulfurique par un sel de baryte; du poids du sulfate

de baryte obtenu, on déduit celui du soufre. Il est essentiel d'éliminer l'argent avant de précipiter l'acide sulfurique; autrement, le sulfate de baryte entraînerait du sulfate d'argent en petite quantité.

Dosage du phosphore, de l'arsenic et du silicium. — La capsule qui contient la silice, le phosphate et l'arséniate d'argent est desséchée à une très douce chaleur et pesée. On y dissout à froid les deux sels par l'acide nitrique très étendu; on filtre sur le même filtre dont on vient de se servir; on lave la silice sur le filtre et on la fait repasser dans la capsule. On la dessèche et l'on pèse de nouveau. La différence des deux pesées donne le poids total de deux sels. Cette seconde dessiccation doit se faire, comme la précédente, à une température juste suffisante pour chasser l'eau d'imbibition de la silice sans faire varier l'eau d'hydratation; de cette façon la silice a la même composition lors des deux pesées, et la différence de poids trouvé est bien attribuable au départ des deux sels.

On sépare l'un de l'autre les acides phosphorique et arsénique en versant dans leur solution nitrique de l'acide chlorhydrique, qui précipite l'argent (le poids du chlorure recueilli peut fournir une vérification ultérieure); puis on filtre. La liqueur filtrée est saturée successivement par l'ammoniaque et par l'acide sulfhydrique, puis acidifiée à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique; dans ces conditions l'arsenic se précipite nettement à l'état de sulfure avec un peu de soufre. La liqueur, réduite par évaporation à un petit volume, est filtrée; on sépare ainsi d'une part l'acide phosphorique que l'on transforme comme ci-dessus en phosphate tribasique d'argent et qu'on pèse, et d'autre part le sulfure d'arsenic.

On fait tomber ce sulfure, avec le jet d'une pissette, dans un petit verre de Bohême; les traces qui demeurent sur le filtre sont dissoutes par quelques gouttes d'eau ammoniacale et ajoutées dans le même récipient; puis on fait digérer à chaud avec de l'acide nitrique. Le sulfure est complètement décomposé et donne de l'acide arsénique. Après avoir réduit à un très petit volume pour chasser la majeure partie de l'acide nitrique, et ajouté de l'eau, on sépare le soufre par filtration, et l'on obtient une dissolution d'acide arsénique à laquelle on applique le procédé de conversion en arséniate tribasique d'argent, tel qu'il a été décrit plus haut.

Quant à la silice, elle est restée seule dans une capsule. On la calcine pour la déshydrater, puis on la pèse avec les précautions connues pour éviter qu'elle ne prenne de l'humidité. On calcule le silicium correspondant.

Dosage du carbone. — Le carbone demeure dans la nacelle de porcelaine avec le résidu noir de l'attaque par le chlore. Il est accompagné d'une petite quantité de scories que le chlore n'attaque pas, d'un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de fer, dont la proportion peut s'élever jusqu'à la moitié de son poids, et, quand la fonte traitée renferme du manganèse, de protochlorure de ce métal, sel peu volatil. On ne saurait doser le carbone en le brûlant et constatant la perte de poids qui en résulterait, parce qu'une partie des chlorures serait alors volatilisée tandis que le reste serait transformé en oxydes. On ne peut non plus songer à expulser les chlorures par lavage; car, pour éviter que le charbon ne restât accompagné d'oxyde de fer, il faudrait employer à ce lavage de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; or le charbon retient obstinément une propor-

tion indéterminée de liquide chlorhydrique, alors même qu'il a été chauffé pendant six heures dans une étuve à 160°.

On a recours à la transformation du carbone en acide carbonique. Après avoir laissé la nacelle se refroidir dans le courant de chlore, on la retire du tube à analyse et on la pose sur un bain de sable pour que le chlore condensé se dégage entièrement. On l'introduit ensuite dans un tube de Bohème (fig. 64), de 45 cen-

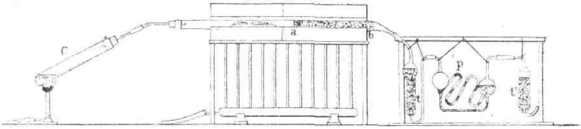


Fig. 64.

timètres de longueur environ, contenant une colonne *ab* de tournure de cuivre grillée de 15 centimètres, et relié avec un tube à chlorure de calcium *t* suivi d'un absorbeur à potasse *p* d'un modèle déjà décrit; un autre tube à chlorure de calcium *t'* vient à la suite de *p*; il servira à retenir l'eau enlevée à *p* par le courant gazeux qui y passera. Une vingtaine de grammes de chlorate de potasse, chauffés dans une simple cloche *c*, fourniront de l'oxygène.

Après avoir porté au rouge l'oxyde de cuivre, on fera passer de l'air, sec et dépouillé d'acide carbonique, sur la nacelle chauffée au rouge très sombre. Le carbone existant à l'état de combinaison brûlera entièrement et produira de l'acide carbonique qui s'absorbera en *p*, tandis que le graphite restera intact. Cette combustion terminée, on pèsera le tube à potasse avec le tube *t*. Puis on remettra chacun de ces tubes à sa place, et l'on chauffera la nacelle au rouge vif dans un courant d'oxygène donné par le chlorate de potasse; le graphite brûlera à son tour; on pèsera ensuite les tubes *p* et *t'* une seconde fois. On aura ainsi le poids du carbone combiné dans la fonte et celui du graphite. Ce procédé a l'avantage de multiplier par 11/3 (rapport des équivalents de l'acide carbonique et du carbone) le poids, souvent très faible, du carbone à doser.

ANALYSE DES CENDRES

Préparation et dosage des cendres. — En général, on n'obtient pas les cendres représentant exactement les substances minérales d'un tissu organique, en calcinant simplement ce tissu dans une capsule de platine découverte. Ce procédé, qui peut cependant suffire dans bien des cas, mérite plus d'un reproche.

Le plus souvent, il ne fournit qu'une incinération incomplète; l'afflux de l'air dans la capsule n'est pas suffisant, et il reste dans les cendres obtenues une certaine proportion de charbon leur donnant une couleur plus ou moins noire.

On remédie en partie à cet inconvénient en faisant en sorte qu'une quantité

d'air relativement grande vienne au contact de la matière chauffée. On atteint ce but en posant sur la capsule un couvercle qui est maintenu incliné par un petit support en platine (fig. 65) et qui détermine un courant d'air par lequel la matière est léchée. C'est le procédé ainsi modifié qu'on peut employer pour incinérer un grand nombre de substances organiques.

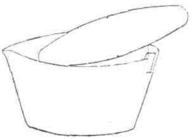


Fig. 65.

On chauffe 10 grammes de la substance pendant une heure environ avec un bec Bunsen à couronne, sans faire rougir la capsule. Il se produit d'abord une véritable distillation en vase clos, parce que l'accès de l'air est tout à fait insuffisant pour brûler la substance; celle-ci se carbonise. Elle entre ensuite en ignition. La combustion se propage de la surface au fond, devient assez vive, puis se ralentit peu à peu. Moyennant les précautions indiquées, on obtient des cendres dans lesquelles il reste très peu de charbon.

Cependant l'incinération est souvent imparfaite. Bien des substances organiques renferment des sels que la chaleur fait fondre et qui, une fois fondus, enveloppent des parcelles de charbon, les abritent complètement du contact de l'air et les empêchent de brûler; c'est en particulier le carbonate de potasse, provenant de la décomposition des sels potassés à acides organiques, qui s'oppose ainsi à une combustion complète.

L'incinération opérée dans une capsule a d'autres inconvénients; si l'oxygène n'arrive pas en quantité suffisante, il peut y avoir réduction des sulfates à l'état de sulfures; enfin, aux températures qu'atteignent les matières en ignition, les chlorures tels que ceux de potassium et de sodium ont une tension de vapeur sensible, et il peut s'en perdre par volatilisation.

Dans les recherches de précision, j'emploie la méthode d'incinération suivante, dont le but est d'obtenir une combustion complète du charbon, tout en évitant une élévation de température et un afflux de gaz considérable capables d'entraîner des pertes de composés volatils (fig. 66).

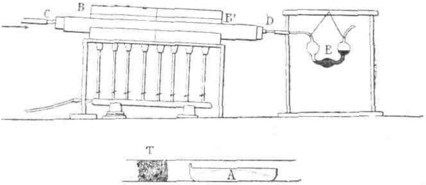


Fig. 66. — Préparation des cendres.

La matière est placée dans une nacelle de platine A, laquelle est constituée par une lame demi-cylindrique relevée à l'une de ses extrémités. La nacelle est tarée dans un étui de verre. Elle est introduite dans un large tube de porce-

laine BB', disposé sur une grille à gaz légèrement inclinée. On mesure à quelle distance de l'extrémité du tube elle se trouve, pour pouvoir ensuite l'extraire sans tâtonnements au moyen d'un crochet qui viendra prendre la partie relevée. La nacelle une fois en place, on introduit après elle un tampon d'amiante T un peu serré dont on verra l'utilité.

Le tube de porcelaine BB' est fermé aux deux bouts par des bouchons laissant passer deux tubes de verre C et D. Au tube D est adapté un tube de Will E, contenant un peu d'eau et permettant d'apprécier l'intensité du dégagement des gaz.

Par le tube C on fait arriver un courant d'acide carbonique exempt de toute trace d'acide chlorhydrique. Quand l'air a été chassé de l'appareil, on continue à faire passer lentement le gaz carbonique et l'on commence à chauffer le tube BB' en le maintenant toujours au-dessous du rouge sombre.

Les goudrons et produits empyreumatiques, entraînés par le courant gazeux, viennent se condenser dans la partie B' basse et froide du tube de porcelaine et sortent par D. Ils ne peuvent traverser le tampon d'amiante T dont les étroits passages sont remplis par le gaz carbonique. Aussi le tube BB' reste-t-il parfaitement net entre le tampon et l'extrémité B, ce qui permettra de retirer finalement la nacelle sans qu'il s'y attache la moindre trace de matière étrangère pouvant produire une erreur de tare. Tant que la matière distille, il s'en dégage par le tube de Will un gaz inflammable. Comme elle ne brûle pas dans cette première partie de l'opération, sa température s'élève peu.

Bientôt il ne s'échappe plus par E de gaz inflammable. On substitue alors au courant d'acide carbonique un lent courant d'oxygène. La matière s'enflamme dans la nacelle, mais progressivement, parce que l'oxygène est très dilué tant par l'acide carbonique qui remplit d'abord l'appareil que par celui qui résulte ensuite de la combustion. On voit le feu se propager d'un bout à l'autre de la matière. Quand il ne se dégage plus par D que de l'oxygène, on éteint la rampe; on continue à donner tout juste assez de gaz pour empêcher une absorption, jusqu'au moment où l'on peut extraire la nacelle, que l'on introduit immédiatement dans son étui de verre. Du poids de l'étui et des pesées précédentes, on déduit le taux de cendres de la matière examinée.

On voit les avantages de cette manière d'opérer. Pendant toute la distillation de la matière, la température ne s'élève pas au rouge sombre. L'emploi de l'oxygène permet d'obtenir ensuite une combustion parfaite du charbon sans qu'on ait à chauffer la matière à beaucoup près aussi fort que lorsqu'on la brûle à l'air; à la vérité, la température atteint bien le rouge là où la combustion a lieu ; mais cela ne dure qu'un instant pour chaque point. Ainsi est évitée presque absolument la fusion des silicates et des carbonates alcalins, pouvant mettre le charbon à l'abri d'une combustion ultérieure, et les cendres produites, d'un gris blanchâtre, sont bien exemptes de charbon. De plus, le volume gazeux qui passe sur la matière dans la seconde partie de l'opération, quand la température est plus élevée, est beaucoup moindre que si l'on avait recours à l'air pour la brûler. Par là et aussi par le fait que la matière est soumise pendant toute l'opération à une température relativement basse, les pertes par volatilisation sont rendues négligeables.

Il y a des substances qui ne contiennent qu'une très faible proportion d'éléments minéraux. Il faut en brûler des quantités considérables pour se procurer un certain poids de cendres. Leur incinération exige, par suite, des dispositions spéciales. Par exemple, pour incinérer du bois, substance qui ne renferme que quelques millièmes de matières minérales, on le détaille en petites bûchettes dont on remplit un creuset de terre parfaitement propre. On ferme le creuset avec un couvercle, et on le chauffe au rouge sombre. On obtient ainsi du charbon qu'on concasse en petits morceaux et qu'on brûle ensuite dans une grande capsule de platine placée au-dessus d'un fourneau à gaz. On ajoute le charbon dans la capsule à mesure que la combustion le fait disparaître.

Certaines matières, telles que les grains de blé et les graines en général, brûlent en donnant de brusques dégagements de gaz qui les projettent en dehors des récipients. Il faut, pour éviter toute perte, commencer par les chauffer dans des creusets couverts : cette première opération les carbonise. On les introduit ensuite dans une nacelle et on les brûle dans l'appareil qui vient d'être décrit.

Les substances qui contiennent une grande quantité de sels fusibles, sont très difficiles à incinérer, parce que ces sels, en fondant, les mettent à l'abri de l'oxygène. Il n'y a d'autre manière de procéder pour les incinérer complètement, que de les débarrasser de leurs sels pour des lavages à l'eau pure ou acidulée après une première application de la chaleur, puis de les chauffer de nouveau.

Analyse des cendres. La méthode que je vais indiquer est celle que j'emploie couramment au laboratoire de l'École d'application des manufactures de l'État pour l'analyse des cendres de tabac. Elle s'applique également bien à d'autres cendres ; mais comme le cas particulier des cendres de tabac présente un certain intérêt, j'exposerai la méthode appliquée à ce cas.

L'opération porte sur un gramme de cendres environ.

Supposons qu'on donne les cendres toutes préparées. Pour déterminer avec précision le poids sur lequel on opère, on en prend à peu près 1 gramme, qu'on chauffe dans une nacelle vers 150 degrés au bain de sable, jusqu'à complète dessiccation ; puis on pèse exactement la nacelle, en ayant soin de l'enfermer pour cela dans un étui de verre parce que les cendres contiennent le plus souvent du carbonate de potasse, substance très avide d'humidité ; la nacelle et l'étui ont été tarés au préalable.

Si l'on donne à l'état de feuilles le tabac dont on doit analyser les cendres, on commence par incinérer 5 grammes de tabac sec dans l'appareil dont il a été parlé ; on pèse les cendres sortant de cet appareil et on les soumet aux traitements qu'on va voir. Le tabac en feuille renfermant à peu près 22 p. 100 de matières minérales, on obtient au moins 1 gramme de cendres.

Les substances que nous doserons sont : la potasse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique et la silice. On n'a pas à rechercher la soude (1), qui ne se présente qu'en quan-

(1) Si la soude existait dans les cendres, on la retrouverait à la fin de l'analyse, accompagnant la potasse ; on saurait la séparer et la doser par l'acide perchlorique. Le carbonate de soude qu'on emploie comme réactif au cours de l'analyse, n'est pas mêlé aux alcalis contenus dans la matière donnée.

tité négligeable. L'alumine n'est pas non plus à déterminer; il ne s'en rencontre que très rarement dans les végétaux; dans le tabac, on en trouve bien quelque peu, mais cette alumine provient des poussières argileuses qui se déposent sur les feuilles.

A la liste des corps qui précèdent, il faut ajouter le sable et l'argile; il y en a quelquefois 2 p. 100 dans les cendres de tabac; mais ces substances sont étrangères à la constitution du végétal; elles sont fournies par des poussières collées sur les feuilles : pour éliminer la plus grande partie possible de ces poussières, on devra essuyer tout d'abord avec une éponge humide les feuilles destinées à l'analyse.

La matière est introduite dans un petit ballon à col étiré, semblable à celui dont on se sert pour le dosage du chlore par le procédé indiqué précédemment. Le récipient qui la contenait est lavé avec aussi peu d'eau que possible. On s'aide d'une pissette à jet très fin pour faire tomber au fond du ballon la matière qui a pu rester sur les parois intérieures du col. On adapte le ballon à l'appareil décrit plus haut pour le dosage de l'acide carbonique en volume. Ledit appareil comporte d'ordinaire un ballon tubulé portant un entonnoir par lequel on introduit l'acide destiné à déplacer l'acide carbonique. Pour les cas tels que celui qui nous occupe, où l'on remplace ce ballon par un autre non tubulé, le tube condenseur T (fig. 67) est muni d'une tubulure K, surmontée d'un entonnoir avec caoutchouc et pince; c'est par cet entonnoir que nous verserons maintenant l'acide nitrique étendu. Nous opérerons le dosage de l'acide carbonique comme on l'a vu. Remarquons qu'en faisant bouillir le liquide du ballon avant l'addition de l'acide, pour chasser l'air de l'appareil, on ne risque en rien de perdre du gaz carbonique, attendu que, les cendres ayant subi la température du rouge, il n'y peut subsister de bicarbonates. Le poids d'acide carbonique trouvé fournit celui du carbone contenu dans les cendres.

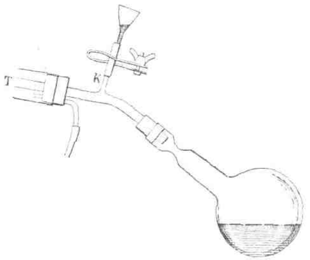


Fig. 67.

Le ballon renfermant la matière est ensuite adapté à l'appareil décrit plus haut pour le dosage du chlore. On procède comme on sait à ce dosage. Les vapeurs chloronitriques ne se dégagent que lorsque la liqueur a été suffisamment concentrée par l'ébullition. On reconnaît qu'il ne s'en produit plus à ce que l'ébullition devient irrégulière et donne lieu à des soubresauts. Du poids du chlorure d'argent obtenu on déduit le poids du chlore.

Le ballon contient maintenant des nitrates de potasse, de chaux, de magnésie et de fer, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de la silice ayant appartenu au tissu du tabac, enfin du sable et de l'argile qui sont étrangers à la constitution du végétal et qui ont été introduits parce qu'ils adhéraient à la

surface des feuilles. On transvase le contenu du ballon dans une capsule de platine en y ajoutant toutes les eaux de lavage. Il y a de petits corps solides qui se collent aux parois de verre et qu'il est difficile de faire tomber dans la capsule; on réussit à les extraire en agitant violemment un peu d'eau dans le ballon et le renversant brusquement au-dessus d'un verre à pied; on les fait ensuite facilement passer du verre dans la capsule à l'aide du jet d'une pissette.

Il reste encore, après ces manipulations, une petite quantité de silice gélatineuse adhérente aux parois du ballon; on ne parvient à la retirer qu'en introduisant dans le ballon quelques milligrammes de carbonate de soude pur dissous dans l'eau et faisant bouillir; la silice se dissout aisément. On verse la dissolution dans une seconde capsule de platine, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, on évapore à sec et l'on sépare par des lavages à l'eau la silice devenue ainsi insoluble. Cette silice représente une petite partie de celle que renfermait dans son tissu la matière incinérée; elle sera ajoutée à celle qu'on dosera dans la suite.

Considérons la liqueur qui a été décantée dans notre première capsule de platine et qui s'y trouve avec des matières sableuses et argileuses; on va lui appliquer la méthode de la voie moyenne, modifiée comme l'exige la présence des acides sulfurique et phosphorique. On évapore à sec cette liqueur et l'on chauffe le résidu vers 200° au bain de sable pour faire passer la silice à l'état insoluble. Quand il ne se dégage plus de vapeurs acides, on fait digérer avec du nitrate d'ammoniaque et l'on chauffe de nouveau en ayant soin de ne pas volatiliser tout ce nitrate. On reprend par une petite quantité d'acide nitrique pour dissoudre l'oxyde de fer, les phosphates et le sulfate de chaux. Tout passe en dissolution sauf la silice et les matières sableuses et argileuses. On décante la liqueur sur un filtre et on lave plusieurs fois à l'eau chaude le résidu insoluble. On fait retomber dans la capsule la portion de ce résidu qui a passé sur le filtre, on évapore à sec, on calcine et on pèse. La matière obtenue est ensuite chauffée avec une solution de carbonate de soude, qui dissout aisément la silice en poudre alors même que celle-ci a été calcinée. On reprend par l'eau, on filtre et on lave; on dessèche la partie insoluble et on la pèse; elle est constituée par le sable et l'argile. Quand à la silice qu'on vient de dissoudre, on a son poids par différence. Ce poids, joint à celui de la même substance trouvée précédemment, donne la silice totale obtenue dans le tissu du végétal.

Revenons à la liqueur renfermant en dissolution dans l'acide nitrique toutes les matières qu'il reste à doser. L'acide phosphorique se présente toujours en quantité plus que suffisante pour saturer tout le fer; on en profite pour doser ce dernier à l'état de phosphate. On verse la dissolution nitrique dans un verre de Bohême, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute de l'acide acétique et l'on chauffe modérément au bain de sable. On obtient ainsi une liqueur acidifiée seulement par l'acide acétique, dans laquelle le phosphate de fer se précipite sous la forme de flocons volumineux, se réunissant par la chaleur et se laissant ensuite bien filtrer. On lave le précipité à l'eau bouillante et acétique; on le calcine et on le pèse. Il renferme tout le fer et une partie de l'acide phosphorique des cendres. Le phosphate de fer produit dans ces circonstances une composition

bien définie : $PhO^5Fe^2O^3$. On peut donc en déduire le poids de la base et celui de l'acide.

On achève de précipiter l'acide phosphorique en versant goutte à goutte dans la liqueur acétique une solution titrée (1) de nitrate de fer; on ajoute du réactif jusqu'à ce que le précipité de phosphate de fer prenne une teinte ocreuse qui annonce qu'il devient basique. Ici, en présence d'un excès de fer, il ne se fait pas comme tout à l'heure un phosphate bien défini ; peu importe, il suffit qu'on puisse précipiter tout l'acide phosphorique. Le précipité est séparé par filtration, lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé. On sait combien il renferme de fer par la quantité mise en œuvre de nitrate titré ; par différence, on a le poids de l'acide *phosphorique. On additionne ce poids avec celui du même acide déjà trouvé.*

Comme vérification du dosage de l'acide phosphorique, on peut réunir les deux lots de phosphates obtenus, les dissoudre dans l'acide chlorhydrique et déterminer l'acide phosphorique total de la dissolution par la méthode uranique.

Il nous reste une liqueur acétique contenant la potasse, la chaux, la magnésie *et l'acide sulfurique des cendres, plus de l'acide nitrique et de l'ammoniaque* ajoutés comme réactifs. Cette liqueur renferme toujours plus de chaux qu'il n'en faut pour saturer l'acide sulfurique. On en profite pour doser cet acide et une partie de la chaux à l'état de sulfate de chaux. On réduit le liquide à un très petit volume par l'évaporation : la majeure partie de l'acide acétique disparaît en même temps. L'addition d'alcool détermine alors la précipitation du sulfate de chaux. Si l'on a chassé la plus grande partie possible de l'acide en excès, c'est pour obtenir une séparation plus complète du sulfate de chaux, lequel est légèrement soluble dans les liqueurs acides. L'alcool doit être employé en assez grande quantité, mais versé peu à peu, presque goutte à goutte, si l'on veut éviter de précipiter, avec le sulfate de chaux, du sulfate de potasse, sel peu soluble dans l'alcool. Le sulfate de chaux, produit avec les précautions indiquées, est lavé à l'alcool sur un filtre, calciné et pesé. Son poids fournit celui de l'acide sulfurique et celui d'une partie de la chaux.

On chasse l'alcool de la liqueur filtrée à l'aide de la chaleur. A partir de ce moment, nous rentrons dans la voie moyenne sans modification. Je rappellerai brièvement la série des opérations à exécuter.

On additionne d'eau la liqueur et l'on y précipite le restant de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité d'oxalate de chaux est ensuite isolé par filtration, lavé, séché, calciné au blanc au moyen du chalumeau à gaz d'éclairage et air, et pesé à l'état de chaux caustique. Il est toujours assez abondant pour que la chaux qu'il renferme puisse se doser par ce moyen.

On fait passer la liqueur dans une capsule de porcelaine. On la concentre par l'évaporation, on y ajoute de l'acide nitrique et un peu d'acide chlorhydrique, puis on chauffe modérément pour détruire l'ammoniaque. Le liquide restant est transvasé dans une capsule de platine, et évaporé presque à sec. Les nitrates sont convertis en oxalates par l'action à chaud de l'acide oxalique employé en grand excès ; les oxalates de potasse et de magnésie ainsi obtenus sont trans-

(1) Pour titrer la solution de nitrate de fer, il suffit d'en évaporer à sec un volume déterminé et de peser le sesquioxyde de fer obtenu comme résidu.

formés par calcination au rouge sombre en carbonate de potasse et magnésie anhydre. On sépare la magnésie par filtration, on la pèse après lavage et dessiccation, et l'on vérifie sa pureté en la convertissant en sulfate neutre.

La potasse se dose, dans la liqueur filtrée où elle se trouve à l'état de carbonate par l'acide perchlorique. Le perchlorate de potasse lavé à l'alcool ne doit abandonner à ce liquide qu'une quantité de matière solide ne dépassant pas 1 ou 2 milligrammes.

L'analyse est terminée. On fait la somme de toutes les substances dosées en ayant soin d'en retrancher autant d'équivalents d'oxygène qu'on a trouvé d'équivalents de chlore, parce que les métaux unis au chlore dans les cendres ont été isolés à l'état de bases oxygénées. Si l'analyse est bien faite, on doit retrouver le poids total de matière sur lequel on a opéré, ou plutôt un poids un peu supérieur à cause des absorptions inévitables d'humidité par plusieurs substances au cours des pesées.

Dosage des sels solubles seuls. — Dans certains cas, on n'a intérêt à déterminer que les sels solubles contenus dans les cendres.

On fait alors digérer 10 grammes de cendres avec de l'eau, puis on lave ces cendres sur un filtre avec un peu moins d'un demi-litre d'eau bouillie; l'eau distillée ordinaire renfermant en dissolution de l'acide carbonique pourrait donner avec le carbonate insoluble de magnésie du bicarbonate soluble qui traverserait le filtre. Le lavage se fait à froid; car à chaud le phosphate de chaux ou de magnésie et le carbonate de potasse existant dans les cendres pourraient, par double échange, donner du phosphate de potasse, sel soluble; on aurait ainsi dans la liqueur filtrée de l'acide phosphorique, alors qu'il n'en existait pas à l'état soluble dans les cendres données. Au contraire, si on lave à froid, tout l'acide phosphorique des cendres reste dans le résidu insoluble, combiné à la chaux, à la magnésie et au fer.

Les eaux de lavage contiennent du carbonate de potasse, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse. Elles peuvent contenir aussi un peu de potasse caustique; en effet, lors de l'incinération, un peu de charbon de la matière organique, agissant sur l'acide carbonique du carbonate de chaux, a pu le réduire en produisant de l'oxyde de carbone; ainsi une petite quantité de chaux a pu être mise en liberté et donner ensuite de la potasse caustique. Il y a dans les cendres un peu de magnésie libre; aussi si on les lave indéfiniment, comme la magnésie n'est pas absolument insoluble, on recueille toujours une liqueur alcaline au papier de tournesol, alors même que toute la potasse a déjà été enlevée par l'eau; c'est là une raison pour ne pas trop prolonger les lavages. En général, les cendres renferment assez de carbonate de potasse pour transformer en carbonate toute la chaux caustique qui pourrait y exister; donc il n'y aura pas de chaux dans la dissolution filtrée. Ainsi cette dissolution ne renfermera ordinairement comme base que de la potasse, du moins si les cendres lavées proviennent de tabac en feuilles. Les cendres des tabacs fabriqués peuvent contenir un peu de soude, ajoutée à l'état de chlorure de sodium au cours de leur fabrication; mais dans les feuilles n'ayant subi aucune préparation, on ne trouve jamais de soude en quantité telle qu'on doive en tenir compte.

La liqueur est étendue à un demi-litre.

Dans un lot de 100 centimètres cubes, on dose le chlore; dans le même lot ou dans un second lot de 100 centimètres cubes, on dose l'acide sulfurique. Il est inutile de déterminer l'acide carbonique, car il n'y a aucun intérêt à distinguer la potasse carbonatée de la potasse caustique. On dose la potasse libre et carbonatée par l'alcalimétrie. Pour vérifier les résultats obtenus, on dose la potasse totale par l'acide perchlorique sur un nouveau lot de 100 centimètres cubes; on doit en trouver une quantité égale, en équivalents, à la somme du chlore, de l'acide sulfurique et de la potasse à l'état alcalin.

Dosage de la potasse seule dans des cendres, des engrais, etc. — On peut avoir à doser très exactement la potasse seule dans des matières complexes telles que végétaux, engrais, etc. Voici un procédé que j'emploie, dans ce but, pour le tabac et qui est de tout point applicable à un grand nombre d'autres substances. On va voir en quoi ce procédé est préférable à celui qui se présenterait tout naturellement, et qui consisterait à laver, jusqu'à épuisement, les cendres fournies par les matières données et à déterminer la potasse dans la dissolution par l'un des procédés ordinaires.

10 grammes de tabac sec sont incinérés avec les précautions ordinaires dans une capsule de platine dont le couvercle est soulevé par un petit support. Il ne se volatilise, durant l'incinération, que des traces de chlorure de potassium, correspondant à une perte de potasse qu'on peut négliger. On introduit les cendres dans une capsule de porcelaine; on ajoute de l'acide nitrique de manière à dissoudre toute la matière sauf le sable, en ayant soin de recouvrir la capsule d'un entonnoir renversé pour retenir les projections; on fait digérer au bain de sable. L'acide carbonique est tout entier dégagé; le silicate de potasse, qui a pu se produire en certaine quantité pendant l'incinération, est décomposé; l'entonnoir se lave par les condensations de vapeurs. On évapore à sec au bain de sable pour éliminer l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le résidu sec vers 200 degrés pour insolubiliser la silice. On ajoute ensuite un peu de nitrate d'ammoniaque et l'on cesse de chauffer pendant que les fumées blanches de nitrate d'ammoniaque se dégagent encore; on est certain d'avoir toute la silice à l'état insoluble.

La matière sèche est lavée à l'acide nitrique étendu et le liquide de lavage est filtré; quand on a recueilli un demi-litre de ce liquide, le lavage est terminé. La potasse des cendres est tout entière dans la dissolution ainsi obtenue. Elle est, par ce procédé, bien plus complètement extraite que si l'on s'était borné à laver les cendres à l'eau distillée. Il peut, en effet, rester dans ces cendres de petits débris charbonneux qui retiennent les alcalis et les carbonates alcalins avec une certaine énergie et qu'il serait difficile de bien dépouiller de ces substances sans le secours d'un acide. De plus, pendant l'incinération, la silice du tabac a pu s'emparer d'une petite quantité de potasse, en donnant un silicate à grand excès de silice, qui se dissoudrait incomplètement dans l'eau pure.

On verse dans la liqueur du nitrate de baryte en léger excès, pour précipiter l'acide sulfurique; on y ajoute de l'ammoniaque, de manière à précipiter la totalité de l'acide phosphorique, qui se sépare à l'état de phosphate de fer, de baryte, de chaux. La liqueur est ensuite chauffée vers 40 degrés et additionnée

de carbonate d'ammoniaque ammoniacal ; elle abandonne, à l'état de carbonate, la chaux qu'elle renfermait encore ; il ne faudrait pas employer pour cette précipitation du carbonate d'ammoniaque contenant un excès d'acide carbonique, car alors une partie de la chaux, convertie en bicarbonate, pourrait demeurer en dissolution. Les divers précipités qu'on vient de produire l'un après l'autre sont réunis ensemble ; il serait superflu de les séparer par des filtrations successives. La liqueur contient un magma abondant. Après la précipitation de la chaux, elle s'éclaircit assez vite et l'on peut bientôt vérifier qu'elle n'est plus troublée par le carbonate d'ammoniaque.

C'est alors qu'on la filtre. Le liquide filtré renferme toute la potasse des cendres, presque toute la magnésie que la présence des sels ammoniacaux a maintenue en dissolution, des traces de chaux et de baryte (parce que l'insolubilité des carbonates de ces deux bases n'est pas absolue) ; il est parfaitement exempt d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, et c'est l'essentiel ; après avoir détruit l'ammoniaque par l'eau régale, on y dose la potasse par l'acide perchlorique.

Le dosage de la potasse ainsi pratiqué est assez rapide et donne des résultats très précis. Si l'on voulait y employer un des procédés ordinaires, on aurait à éliminer par des opérations successives l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, la chaux, la magnésie ; l'analyse serait bien plus longue et compliquée.

EXTRACTION DES GAZ DISSOUS DANS UN LIQUIDE

Le moyen qui se présente le plus naturellement pour extraire d'un liquide les gaz qui y sont dissous, consiste à faire bouillir la dissolution. Mais la mise en pratique d'un tel procédé rencontre des difficultés sérieuses, qui proviennent principalement de la présence de l'air dans les récipients et de la vapeur condensée dans les cloches à gaz.

J'ai réussi à éviter ces inconvénients en faisant passer directement la dissolution gazeuse de la source qui la fournit, dans un ballon où le vide a été fait, en employant la trompe à mercure pour aspirer et recueillir les gaz, et en régularisant l'ébullition, ainsi produite à basse température, par une injection de vapeur d'eau au sein du liquide.

Il faut d'abord prendre un échantillon de la dissolution en évitant le contact de l'air.

A cet effet on se sert d'un ballon tubulé A de 2 litres environ, dont le col est étiré et fermé à la lampe (fig. 68) ; sur la tubulure est adapté un bouchon qui laisse passer un tube de verre *t*, légèrement courbé, effilé à l'extrémité inférieure, et portant à l'autre extrémité un caoutchouc épais et une pince à vis. On fait bouillir un peu d'eau distillée dans le ballon, en ayant soin que le bout effilé du tube ne soit pas immergé. Quand tout l'air est expulsé, on fait plonger le tube dans l'eau par un simple déplacement du ballon et l'on continue à chauffer un moment. L'eau est chassée presque en totalité par l'effet de la pression ; on serre alors la pince, et l'on tare le ballon. Celui-ci conserve le vide très

longtemps et peut être transporté sur le lieu même où l'on veut prendre l'échantillon.

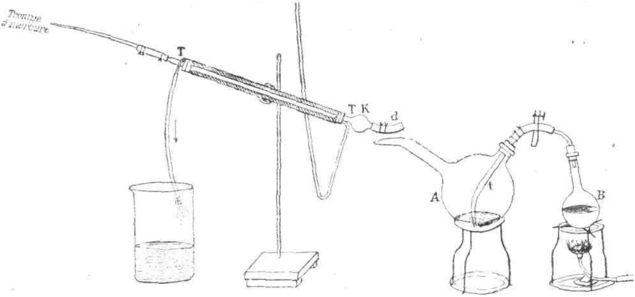


Fig. 68. — Extraction des gaz dissous dans un liquide.

Supposons qu'on veuille étudier une dissolution gazeuse naturelle, telle qu'une eau de source, une eau souterraine, une eau de puits, de mare, de marais, de *mer, etc.... On dispose un tube plongeant par une extrémité dans le liquide de la* source au niveau de la couche qu'on veut examiner (fig. 69); ce tube porte un robinet à l'autre extrémité. On le remplit de liquide en y adaptant un caoutchouc et aspirant par un moyen quelconque, puis on ferme le robinet. En raccordant ce tube avec le tube *t* et desserrant la pince, on fera passer dans le ballon A telle quantité liquide qu'on voudra; au moyen d'une pipette effilée on aura au préalable rempli d'eau bouillie le caoutchouc du tube *t* pour éviter l'introduction d'une petite quantité d'air dans le ballon. On pèse ensuite le *ballon.*

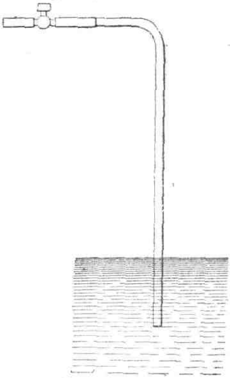


Fig. 69.

Reste à extraire les gaz du liquide recueilli. On raccorde le col du ballon par un caoutchouc épais *d* avec un tube condenseur T, *refroidi par un courant continu* d'eau fraîche, et communiquant lui-même par un tuyau de plomb capillaire avec une trompe à mercure; puis on fait le vide dans la partie de l'appareil comprise entre le caoutchouc *d* et la trompe.

Supposons que, le vide fait dans cette partie, on place une cloche à gaz sur l'orifice de la trompe à mercure, qu'on brise la pointe étirée du col du ballon, et

qu'on continue à faire marcher la trompe. On provoquerait ainsi le dégagement des gaz dissous et on pourrait les recueillir en totalité. Mais l'opération serait très longue. Si, d'ailleurs, on voulait chauffer le liquide pour aller plus vite, on déterminerait une ébullition qui se ferait par soubresauts et qui risquerait de briser le ballon. M. Gernez a montré qu'une petite quantité de gaz introduite dans un liquide suffit pour en régulariser l'ébullition. J'emploie dans le même but et avec le même succès une injection de vapeur d'eau. Je procède ainsi.

Le vide obtenu entre le ballon A et la trompe, la pointe étirée du col du ballon est brisée à l'intérieur du caoutchouc d; puis le tube t est relié avec un petit ballon B dans lequel on entretient de l'eau à l'ébullition et qui est bien purgé d'air, et en même temps la pince à vis est desserrée. La vapeur d'eau qui arrive dans le ballon détermine une ébullition régulière de la dissolution à une température qui ne dépasse pas 25 à 30 degrés. Elle entraîne avec elle les gaz dégagés et se condense tout entière dans le tube T pour retomber ensuite dans le ballon. La trompe à mercure, qui n'a cessé de marcher, n'a, comme on voit, à faire le vide que dans le tube condenseur et le tuyau de plomb. Au bout d'une demi-heure, tout dégagement de gaz a cessé, et l'extraction est terminée. Si l'opération est bien conduite il ne passe pas une goutte de liquide dans les cloches à gaz. En été, il est nécessaire, pour atteindre ce but, de refroidir l'eau ordinaire employée pour la condensation de la vapeur, en la faisant passer auparavant sur de la glace.

Pour le bon fonctionnement de l'appareil, il convient d'employer un tube TT muni, à sa partie la plus basse, d'une boule K. En effet, il arrive qu'on ne parvienne pas, en brisant la pointe du ballon sous le caoutchouc, à pratiquer un orifice assez grand. Cet orifice étant alors constamment obstrué par l'eau de condensation qui coule dans le tube T et retombe dans le ballon, la sortie de la vapeur est gênée et l'ébullition est sujette à des soubresauts continuels. La boule K sert à retenir l'eau de condensation pendant une certaine durée; de temps à autre, elle se déverse dans le ballon et à ces moments le dégagement de la vapeur est troublé; mais la perturbation n'a plus lieu qu'à des intervalles de temps relativement éloignés.

DOSAGE DIRECT DE LA VAPEUR D'EAU CONTENUE DANS UN MÉLANGE GAZEUX

On emploie pour absorber la vapeur d'eau plusieurs réactifs, entre autres le chlorure de calcium et l'acide sulfurique, contenus dans des tubes qu'on pèse avant et après le passage des gaz. Les tubes en U sont les récipients ordinairement en usage pour ces réactifs. Ils présentent cet inconvénient que le contenu d'une de leurs branches est presque toujours superflu pour l'absorption dans le cours d'une expérience et augmente inutilement le poids dont on a à constater la variation. Je les remplace par des tubes d'un autre modèle.

Tube à chlorure de calcium. — On dessèche par la chaleur le chlorure de calcium du commerce, on le concasse en petits fragments et on le tamise rapidement pour éliminer les fragments trop gros et trop menus. Comme pendant

ces dernières opérations il a repris un peu d'humidité, on le chauffe de nouveau dans un creuset de platine vers 200 degrés ; puis on le verse dans le tube à *absorption immédiatement après l'avoir retiré du feu.*

Quand on enferme le chlorure de calcium ainsi préparé dans des tubes en U ordinaires, il arrive souvent qu'après avoir absorbé une certaine quantité de vapeur d'eau, il se couvre à sa surface d'une couche solide de chlorure cristallisé qui s'oppose au passage des gaz. On diminue cet inconvénient en adoptant pour le tube la forme figurée ci-contre (fig. 70). Le niveau supérieur du chlorure de calcium se trouve dans une large boule et offre ainsi une surface relativement étendue où les obstructions se produisent moins rapidement. Une seule branche du tube renferme du réactif. Les deux extrémités sont, pour les pesées, fermées avec des bouts de caoutchouc portant des obturateurs en verre.

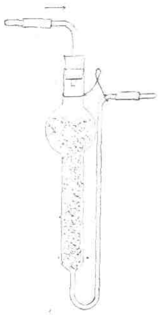


Fig. 70.

Tube à ponce sulfurique. — On fait aussi usage de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. La ponce, en vertu de sa porosité, offre un moyen d'emmagasiner le réactif, de telle sorte qu'il présente aux gaz une surface très développée et qu'il soit utilisé dans toutes ses parties. Aussi permet-elle d'en restreindre le poids total, ce qui donne plus de précision aux déterminations par pesées.

On prépare ordinairement la ponce sulfurique en versant l'acide sur la ponce convenablement concassée, puis chauffant la matière dans un creuset de terre de manière à éliminer l'excès de liquide; ce chauffage a aussi pour effet de concentrer l'acide. On introduit la ponce refroidie dans son tube et on l'imbibe de nouveau d'un peu d'acide sulfurique concentré.

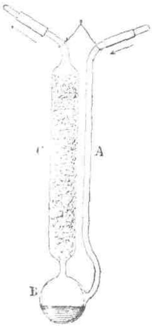


Fig 71.

Aux tubes à ponce employés généralement, je substitue celui qui est représenté ci-contre (fig. 71). Le courant gazeux entre par la branche A; il rencontre dans la boule B de l'acide sulfurique au contact duquel il se dépouille d'une grande partie de son humidité, et achève de se dessécher dans la branche C, qui est remplie de ponce imbibée d'acide. Quand on veut renouveler l'acide, on n'a pas, comme avec les tubes en U ordinaires, à vider complètement l'instrument; il suffit de faire écouler par A le liquide de la boule B, puis de verser le nouvel acide par la branche C au moyen d'un entonnoir effilé qui pénètre jusqu'à l'intérieur de cette branche. Le tube ne comporte pas de bouchon; quand il est séparé des appareils, on munit ses extrémités d'obturateurs en verre qui s'adaptent avec de petits bouts de caoutchouc.

DOSAGE SIMULTANÉ DE L'HYDROGÈNE, DU CARBONE, DE L'AZOTE ET DES CENDRES DES MATIÈRES ORGANIQUES

On a coutume d'effectuer séparément deux analyses pour doser d'un côté l'hydrogène et le carbone et d'un autre côté l'azote des matières organiques. Il est possible de réunir ces deux analyses dans une seule et même expérience. Voici le procédé que j'ai institué à cet effet. On va voir que ce procédé permet aussi de déterminer les cendres, qu'il comporte un appareil établi une fois pour toutes à poste fixe, avec un tube à combustion qui sert un grand nombre de fois et dont le chargement n'est jamais à renouveler.

Le tube à combustion est en verre de Bohême ; il a environ 1 mètre de long et 15 millimètres de diamètre intérieur ; il est couché sur une rigole ZZ demi-cylindrique en cuivre (fig. 72), présentant de distance en distance des arceaux *a*

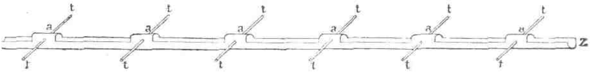


Fig. 72.

et des tiges *tt*; celles-ci sont perpendiculaires à l'axe de la rigole et servent à la supporter. La rigole s'obtient très facilement en découpant d'une manière conve-

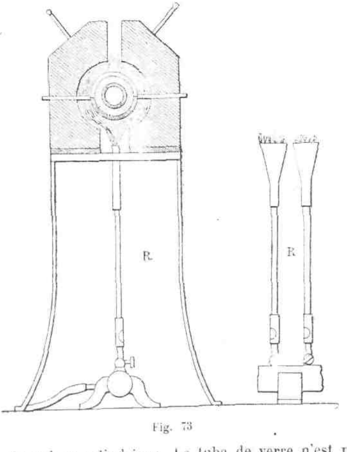


Fig. 73

nable un tube de cuivre cylindrique. Le tube de verre n'est pas en contact avec le métal; il en est séparé par un lit d'amiante. Grâce à cette disposition.

il peut être très fortement chauffé sans accuser une déformation sensible. La rigole est placée au-dessus d'une rampe à gaz R et suivant l'axe d'un fourneau d'un modèle connu (fig. 73).

Le tube AB (fig. 74) est ouvert à son extrémité A et peut y recevoir un bon bouchon de caoutchouc qui est traversé par le col d'une petite cornue K renfer-

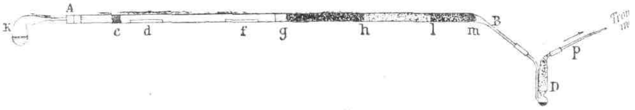


Fig. 74.

mant du chlorate de potasse. L'autre extrémité est légèrement étirée et recourbée comme l'indique la figure. Elle peut être reliée par un caoutchouc à vide soit directement à un tube desséchant D, contenant de la ponce sulfurique, soit par l'intermédiaire du tuyau de plomb capillaire p à une trompe à mercure, suivant qu'il est besoin.

En allant de A vers B, on rencontre successivement dans le tube à combustion : un tampon d'amiante c, un espace libre cg ayant environ 45 centimètres de longueur et devant recevoir deux nacelles de platine d et f, un second tampon d'amiante g, puis une colonne gh d'oxyde de cuivre (planure grillée), une colonne hl de cuivre métallique, une courte colonne lm de planure grillée et enfin un dernier tampon d'amiante m. L'extrémité A sort du fourneau (fig. 75) et doit

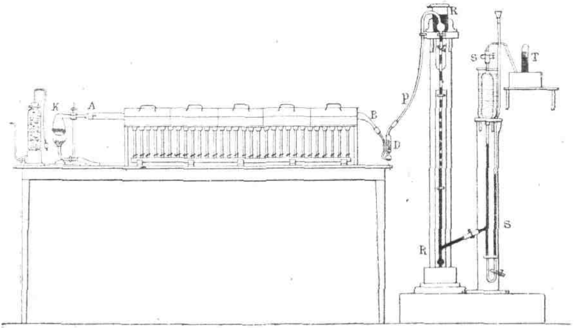


Fig. 75. — Vue d'ensemble de l'appareil pour le dosage simultané du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et des cendres des matières organiques.

en être éloignée d'une quinzaine de centimètres, en sorte que le bouchon A ne puisse être altéré par la chaleur. Dans la nacelle d se trouve la matière à analy-

ser, étalée en une couche mince et uniforme; la nacelle *f* contient un poids connu de carbonate de plomb pur, préparé par l'acétate de plomb et le carbonate d'ammoniaque.

On va voir qu'on aura à faire le vide dans l'appareil et qu'en même temps le tube de verre AB devra être porté au rouge. Pour éviter que, dans ces conditions, ce tube ne s'écrase sous la pression extérieure de l'atmosphère, j'y introduis la nacelle *f*, contenant un poids exactement déterminé, environ un gramme, de carbonate de plomb pur et sec. Au moment où l'on peut craindre l'écrasement du tube, on chauffe ce carbonate; il dégage alors de l'acide carbonique qui rétablit la pression à l'intérieur du tube. La nacelle *d*, qui contient la matière, doit être éloignée d'environ 30 centimètres de la nacelle *f*, afin qu'on puisse allumer le feu sous cette dernière sans que la première s'échauffe.

On comprend l'utilité des colonnes *gh*, *hl*, *lm*. La première, composée de planure de cuivre grillée, sert à transformer en acide carbonique et eau les composés carbonés et hydrogénés fournis par la matière; la seconde, formée de tournure de cuivre métallique, décompose les oxydes d'azote et met ce dernier corps en liberté; au cas où le cuivre de la seconde renfermerait une petite quantité de métaux étrangers capables de décomposer la vapeur d'eau, la troisième, consistant en planure de cuivre grillée, remédierait à cet inconvénient.

La cornue à chlorate de potasse K fournira l'oxygène gazeux nécessaire à la combustion du résidu charbonneux laissé par la matière à analyser.

La trompe à mercure RR, qui fait partie de l'appareil, permet d'y produire le vide et d'envoyer les gaz, quand il y a lieu, dans un voluménomètre particulier SS, que je décrirai plus loin et à l'aide duquel on mesure très rapidement et très exactement ces gaz. Ceux-ci, qui consistent en acide carbonique et azote, passent ensuite dans une cloche T placée sur une petite cuve à mercure et contenant de la potasse, dans laquelle s'absorbe l'acide carbonique.

Une analyse comporte la série des opérations suivantes.

On commence par sécher le tube à analyse. A cet effet, avant d'y introduire les nacelles, on le chauffe doucement et l'on y fait passer un courant d'air sec en reliant son extrémité A avec une éprouvette à chlorure de calcium et son extrémité B avec la trompe à mercure; on fait couler lentement le mercure dans cette trompe. On voit bientôt la vapeur d'eau se condenser dans la partie étirée B du tube; on la fait disparaître en chauffant légèrement cette partie avec la flamme d'un bec Bunsen. Au bout de 25 à 30 minutes, le tube est parfaitement desséché. On le laisse refroidir; puis on interpose entre B et le tuyau de plomb *p* le tube desséchant D à ponce sulfurique, semblable à celui qui a été décrit à propos du dosage de la vapeur d'eau et taré au préalable; on ôte le bouchon A, on fait entrer dans le tube successivement les deux nacelles, on place le tampon d'amiante C, et l'on rebouche aussitôt l'extrémité A en la remettant en communication avec l'éprouvette à chlorure de calcium.

Avant d'être introduite dans le tube, la nacelle *d* a été tarée avec la matière desséchée à 100 degrés; la nacelle *f* a été chauffée de manière que le carbonate de plomb se dessèche sans se décomposer, elle a été tarée, puis maintenue à une douce chaleur au bain de sable jusqu'au moment de l'introduction dans le tube.

Pour leurs diverses pesées, les deux nacelles sont enfermées dans des étuis de verre tarés.

Jusqu'ici la cornue à chlorate de potasse est restée séparée de l'appareil. On l'a chauffée avec un bec Bunsen à couronne, de manière à la débarrasser de toute trace d'humidité et à produire un dégagement d'oxygène. On emploie le chlorate en quantité suffisante pour pouvoir obtenir tout l'oxygène nécessaire sans avoir à produire de perchlorate; il en faut de 60 à 80 grammes. On adapte maintenant la cornue en A au moyen d'un bon bouchon de caoutchouc et on continue à la chauffer pour en obtenir un courant d'oxygène modéré.

Il s'agit de purger d'air l'appareil. A cet effet, on met la trompe à mercure en marche; on allume les becs à gaz sous la colonne de cuivre métallique, et l'on chauffe cette colonne à une température un peu inférieure au rouge sombre, mais suffisante pour l'absorption de l'oxygène. L'air est assez rapidement balayé du tube et rejeté au dehors de l'appareil par la trompe; et en effet l'oxygène chasse cet air du tube, et comme il s'absorbe tout entier sur le cuivre métallique, la trompe n'a à extraire l'azote restant que d'un espace restreint. Quand on juge que le vide sera bientôt fait, on diminue le dégagement d'oxygène, afin de ne pas oxyder le cuivre inutilement. En 20 ou 25 minutes le vide est obtenu.

On dispose alors le voluménomètre pour qu'il recueille les gaz débités par la trompe et l'on commence à chauffer le carbonate de plomb. La pression intérieure est bientôt rétablie par l'acide carbonique produit. Quand le niveau du mercure dans la trompe est redescendu dans le voisinage de celui de la cuve, on peut chauffer le tube sans craindre qu'il ne s'écrase.

Le feu est alors relevé sous le cuivre, puis les becs sont allumés de proche en proche et le tube porté peu à peu au rouge entre g et m. On ne chauffe la matière que progressivement. Sa décomposition comprend deux périodes : elle commence par distiller; puis le résidu charbonneux qu'elle abandonne est brûlé par l'oxygène gazeux. Dans ces conditions la production de composés oxygénés de l'azote est presque nulle; dans la première période, en effet, il ne peut s'en former parce que la température n'est pas suffisamment élevée; dans la seconde, il s'en fait peu, car alors l'opération consiste surtout dans la combustion d'un résidu charbonneux.

Dès le commencement de cette seconde phase, on peut activer la production de l'oxygène. Auparavant, on s'est contenté d'en dégager pour refouler les gaz provenant de la distillation de la matière et les empêcher de pénétrer dans la cornue où ils pourraient déterminer une explosion. Un léger courant d'oxygène suffit pour remplir cet office; quoique peu abondant, il remplit tous les interstices libres du tampon d'amiante c, qu'on a à dessein un peu tassé, et interdit ainsi absolument aux gaz l'accès de la cornue. Si l'on avait maintenu constamment un vif dégagement d'oxygène, on aurait inutilement oxydé la colonne de cuivre.

Quand la matière entre dans la seconde phase de sa décomposition, on la voit rougir du côté où lui arrive l'oxygène; le feu s'y propage jusqu'à l'autre bout avec une parfaite régularité. La combustion terminée, l'oxygène se porte sur l'extrémité g de la colonne d'oxyde de cuivre gh, laquelle a été réduite sur une

longueur de 2 ou 3 centimètres. L'oxydation du cuivre réduit produit dans le tube une lueur très sensible. Il pourrait alors y avoir une production de chaleur capable de détériorer le tube; aussi doit-on baisser le feu sous l'oxyde de cuivre *gh*; on le baisse en même temps sous le cuivre. On laisse s'achever la réoxydation du cuivre qui a été réduit, en sorte que la colonne *gh* se trouve après l'expérience dans le même état qu'avant. Quand l'oxygène, franchissant la colonne d'oxyde, arrive à la colonne de cuivre métallique, on éteint le feu sous la cornue à chlorate de potasse.

Le tube s'étant refroidi pendant quelques minutes de façon à pouvoir supporter la pression extérieure, la trompe à mercure est mise en marche; on continue seulement à chauffer modérément le cuivre pour qu'il absorbe l'oxygène. Remarquons qu'on n'a jamais besoin de changer ce cuivre; quand il est oxydé, on le réduit à chaud par un courant d'hydrogène, entre deux analyses. Le vide est très vite obtenu, parce que l'oxygène, appelé par la trompe, refoule les gaz au delà de la colonne de cuivre et qu'il s'arrête lui-même à cette colonne.

En général il s'est condensé un peu d'eau dans la partie B du tube extérieure au fourneau; on la vaporise pendant la dernière période de l'expérience en promenant sur cette partie la flamme d'un bec Bunsen ou en y envoyant extérieurement un jet de vapeur.

Le vide fait, on arrête la trompe; on sépare de l'appareil le tube à ponce, en le détachant d'abord du côté du tube à combustion, afin qu'il ne se charge pas de l'humidité de l'air rentrant dans ce tube; puis on retire par A la nacelle *d* contenant les cendres de la matière.

On tare de nouveau cette nacelle et le tube à ponce; ce dernier doit être fermé pendant les pesées par deux petits obturateurs maintenus à ses extrémités au moyen de bouts de caoutchouc; quant à la nacelle *d*, elle est toujours pesée dans le même étui de verre. On repèse aussi la nacelle *f* dans son étui.

L'augmentation de poids du tube desséchant donne l'hydrogène de la matière.

Le voluménomètre renferme un mélange d'azote et d'acide carbonique, dont on note le volume total. Puis on absorbe l'acide carbonique par la potasse, en faisant passer le mélange dans l'éprouvette T, et l'on mesure l'azote sur l'eau, après l'avoir transvasé de la cloche T dans une autre plus étroite. On a ainsi l'azote de la matière analysée. Par différence, on obtient le gaz carbonique. Du volume trouvé pour ce gaz on retranche celui qui correspond à l'acide carbonique du carbonate de plomb décomposé; les 3/11 du reste représentent en poids le carbone de la matière. Remarquons l'avantage qu'offre le carbonate de plomb relativement à la détermination de l'acide carbonique qui lui correspond : cet acide carbonique n'est que la sixième partie environ du sel.

L'oxygène de la matière est calculé par différence.

La pesée de la nacelle *d* a donné les cendres. Il arrive parfois que ces cendres retiennent un peu d'acide carbonique à l'état de carbonate alcalin ou terreux. Il faut alors doser cet acide en volume, en traitant les cendres par un acide fort dans l'appareil décrit précédemment. Le carbone de l'acide carbonique ainsi trouvé fait partie de la matière analysée et doit être ajouté au carbone déjà obtenu de cette matière.

Si la matière est liquide, on l'enferme dans une ampoule de verre mince qu'on fait ensuite éclater en chauffant. Cette ampoule doit nécessairement être fermée; autrement on perdrait du liquide par vaporisation en faisant le vide au début de l'expérience.

Lorsqu'on veut seulement doser le carbone, l'azote et les cendres d'une matière, et non l'hydrogène, on se dispense de sécher l'appareil; il résulte de là une simplification sensible; on supprime alors, bien entendu, le tube à ponce sulfurique.

Enfin si l'on ne veut déterminer dans une substance donnée que l'azote et les cendres, on simplifie encore : on ne pèse plus exactement le carbonate de plomb.

S'agit-il de doser rigoureusement dans une terre végétale le carbone organique et l'azote total? Il faut d'abord donner tous ses soins au prélèvement d'un échantillon, si l'on veut qu'il représente fidèlement le terrain qu'on étudie. On observe pour cela les précautions indiquées précédemment (p. 78); on dessèche un poids de la terre recueillie suffisant pour en avoir au moins 1 kilogramme à l'état sec. On fait passer au moulin Anduze ce kilogramme de terre, de manière à obtenir une poudre à laquelle on donne le plus d'homogénéité possible. C'est sur cette poudre qu'on prélève de 20 à 50 grammes pour l'analyse.

On procède à cette analyse comme il vient d'être dit pour le cas où l'on ne dose pas l'hydrogène. Seulement on introduit directement la matière dans le tube à combustion sans avoir recours à une nacelle, la détermination des cendres n'ayant plus ici d'intérêt.

Il y a *une correction à faire relativement au dosage du carbone.* Soit P le poids d'acide carbonique trouvé; ce poids est en général trop fort. Il comprend, en effet, de l'acide carbonique fourni par le calcaire contenu dans la terre donnée. Pour le corriger, on dose directement dans l'appareil connu le poids p d'acide carbonique que renferme le calcaire et le poids p' d'acide carbonique restant dans la terre après l'analyse. $P + p' - p$ est le poids de l'acide carbonique correspondant au carbone organique de la terre en expérience.

VOLUMÉNOMÈTRE

La mesure des volumes gazeux qui dépassent 200 ou 250 centimètres cubes ne peut s'effectuer commodément avec des cloches graduées. J'y emploie un voluménomètre particulier, où les gaz sont ramenés à un volume constant et mesurés par la pression qu'ils supportent. Cet appareil présente un avantage que j'ai souvent recherché aussi dans d'autres cas, savoir que tout chimiste peut le construire.

Un récipient cylindrique en verre A de 1^l à $1^l\ 1/2$ de capacité, muni d'une douille à chaque extrémité, constitue la chambre à gaz (fig. 76). Il est relié d'une part avec un tube vertical B, d'environ 10 millimètres de diamètre,

d'autre part, au moyen d'un caoutchouc à vide portant une pince à vis p, avec un tube capillaire à dégagement t qui débouche dans une petite cuve à mercure **M**. A sa partie inférieure, le tube B communique par un autre caoutchouc

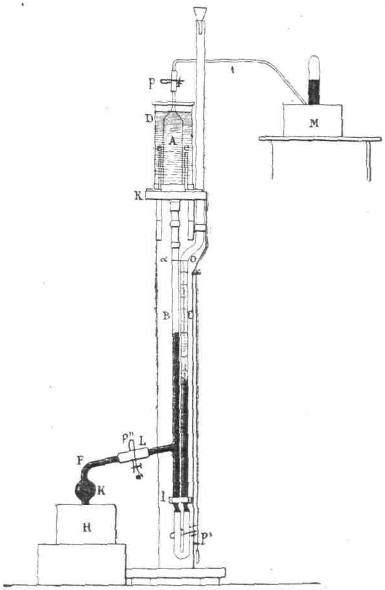


Fig. 76 — Voluménomètre pour la mesure des gaz.

à vide, également pourvu d'une pince à vis p', avec un tube C, de même diamètre que B, parfaitement vertical. Il est, de plus, mis en relation par une tubulure latérale avec un tube F, dont l'extrémité recourbée porte une boule et plonge dans une cuve à mercure H. Ce tube et la tubulure ainsi que le caoutchouc L qui les raccorde, forment un conduit, ayant à peu près le même diamètre que le tube B et légèrement incliné comme l'indique la figure; une pince à vis p'' embrasse le caoutchouc L. Pour que ce caoutchouc puisse résister aux pressions qu'il aura à supporter, il est enfermé dans un étui en toile forte solidement cousu. Le tube B porte un trait α qui avec la pince p limite la chambre à gaz; le tube C est gradué en millimètres, de haut en bas, à partir d'un trait O comme origine, lequel est dans un même plan horizontal avec le

trait α. Enfin le récipient A est noyé tout entier dans une cloche à douille renversée D, pleine d'eau.

Pour mettre l'appareil en état de recevoir le gaz à mesurer, il faut d'abord le remplir de mercure. A cet effet, la pince p'' étant fermée et les deux autres ouvertes, on verse du mercure dans le tube C jusqu'à ce que le niveau s'élève à $0^m,20$ ou $0^m.30$ au-dessus de la tubulure L. On bouche avec le doigt l'orifice inférieur du tube F et l'on desserre la pince p''. Le mercure s'écoule dans le tube F et le remplit. Quand il n'y reste plus d'air, on serre p'' et l'on débouche sous le mercure l'orifice qu'on tenait fermé. On achève ensuite de remplir l'appareil en versant du mercure par le tube C jusqu'à ce que le liquide sorte par le capillaire t. Si à ce moment on serre p et p' et qu'on desserre p'', le mercure s'abaisse dans la chambre à gaz et la laisse absolument vide d'air; il affleure alors à un point α, lequel se trouve à 76 centimètres environ au-dessus du niveau de la cuve H. L'appareil est préparé pour une mesure de gaz.

Supposons que le gaz soit débité, par exemple, par une trompe à mercure. On coiffe avec le tube F l'orifice de dégagement de la trompe et l'on met celle-ci en marche. Le gaz se rend dans la chambre par les tubes F et B. Il n'est pas toujours débité régulièrement; dans le cas d'un afflux brusque, la boule K sert de réservoir de sûreté et évite les pertes de gaz par la partie inférieure du tube F. Il est prudent de maintenir serrée la pince p' pendant toute la durée de l'introduction du gaz; autrement, le niveau du mercure dans le tube C serait le même que dans la cuve H, c'est-à-dire voisin du bas de l'appareil, et, à la faveur des oscillations brusques produites par la détente du gaz pénétrant dans la chambre, il pourrait passer de l'air de C en B.

Reste à exécuter la mesure du gaz. Ayant serré p'', on ouvre p' et l'on verse du mercure dans le tube C, en faisant en sorte qu'il reste toujours rempli sur une assez grande hauteur afin d'éviter l'entraînement de bulles d'air dans la chambre. On cesse de verser, quand le niveau en B dépasse un peu le trait α. On obtient ensuite l'affleurement exact à ce trait en faisant jouer convenablement la pince p''. On lit alors la hauteur du niveau dans la branche C, et l'on prend la température de l'eau qui entoure la chambre, ainsi que la pression barométrique. Connaissant la capacité de cette chambre, on calculera le volume du gaz à 0° et sous la pression de 760 millimètres. Après la mesure, on expulse tout le gaz de la chambre en ouvrant la pince p et versant du mercure dans le tube C jusqu'à ce que le liquide sortant par t arrive dans la cuve M. L'appareil est alors tout prêt pour une nouvelle expérience. Il est bon, lorsqu'on l'abandonne, de laisser ouvert une des pinces p' ou p'' pour éviter les ruptures qui pourraient résulter des dilatations par les changements de température.

Les gaz mesurés doivent toujours être saturés de vapeur d'eau; on entretient, à cet effet, un dépôt d'humidité sur les parois intérieures de la chambre. Une petite quantité d'eau est introduite, lorsqu'il y a lieu, par l'orifice du tube F à l'aide d'une pipette recourbée. Le mercure affleure alors à peu près vers le trait α. On lui fait ensuite remplir la chambre, en sorte que l'eau qui surnage mouille le verre en y laissant une couche mince d'humidité, parfaitement suffisante pour saturer les gaz. L'excès d'eau est expulsé par le capillaire t.

Voici maintenant quelques détails de construction sur l'appareil. La chambre

à gaz qui, pleine de mercure, a un poids considérable ne doit pas exercer de pression sur le tube B. A cet effet, elle est portée par une planchette horizontale K solidement reliée au support (fig. 77). Avant de la mettre en place, on commence par fixer la cloche D qui l'enveloppe. Celle-ci traverse la planchette en son milieu; elle repose sur une forme *ii* en ciment, qu'on coule à l'intérieur d'un collier métallique *vv*; elle est maintenue verticale par des équerres en fer *e*. Dans la douille de la cloche est engagée un bouchon de caoutchouc *n*, qui laisse passer la queue de la chambre à gaz. Une couche de ciment *ss*, coulée dans l'intérieur de la cloche D, assure la stabilité de la chambre A. Ce n'est qu'après l'établissement de ces deux pièces D et A qu'on raccorde la chambre avec le tube B; on emploie pour cela une simple virole en métal qu'on mastique à la cire Golaz de manière à éviter tout logement pour les gaz.

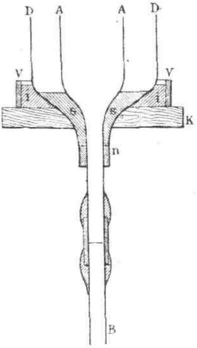


Fig. 77.

Les deux tubes B et C sont étirés à leur extrémité inférieure, de manière à présenter un épaulement; les parties rétrécies traversent des godets en métal engagés dans une planchette en bois *l*; les épaulements sont assis sur une forme en ciment qu'on coule dans les godets.

Le jaugeage de la chambre à gaz s'effectue avant d'établir la communication entre les tubes B et C. Au bas du tube B, on adapte pour cette opération un tube en T, dont une branche porte un robinet et l'autre se raccorde, par un caoutchouc muni d'une pince, avec un long tube vertical. En versant du mercure par ce dernier tube, on remplit complètement la chambre à gaz; après quoi on serre cette dernière pince ainsi que la pince *p*. On fait ensuite écouler le liquide par le robinet jusqu'à affleurement au trait α; du poids de mercure écoulé, on déduit le volume cherché.

L'appareil dont la description précède est d'un usage commode, particulièrement dans l'analyse organique, lorsqu'on emploie la trompe à mercure pour extraire les produits de la combustion de la matière. Si l'on opère comme nous l'avons vu, les gaz passent, sans qu'il soit besoin d'effectuer aucun transvasement, dans le voluménomètre. Ils consistent, dans ce cas, en un mélange d'acide carbonique et d'azote, où le premier de ces gaz est de beaucoup le plus abondant. Lors donc qu'on a mesuré le volume du mélange, on fait dégager lentement le gaz par le capillaire *t* dans une cloche graduée enduite de potasse. Le gaz carbonique s'absorbe à mesure qu'il arrive, en sorte que tout l'azote du mélange est recueilli pur dans la cloche même. On procède à sa mesure par les moyens connus.

Enfin, quand le mélange qu'on a recueilli dans le voluménomètre est complexe et demande d'être soumis à l'analyse eudiométrique, l'appareil permet d'en extraire très facilement autant d'échantillons qu'il est nécessaire pour cette analyse.

DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE

Les matières qu'on veut soumettre à l'analyse sont souvent disséminées dans une grande quantité d'eau qu'il est nécessaire d'éliminer, au moins en partie. Il arrive que ces matières sont altérables par la chaleur et par le contact de l'air, en sorte qu'on ne peut opérer le départ de l'eau à l'aide de l'évaporation pratiquée dans les conditions habituelles. Tel est le cas des substances dissoutes dans les eaux d'égout, par exemple. J'ai alors recours à l'évaporation dans le vide, qui non seulement a l'avantage de soustraire les matières au contact de l'air, mais qui permet aussi de ne pas les porter au delà de la température ordinaire. Voici le dispositif dont je me sers à cet effet (fig. 78)

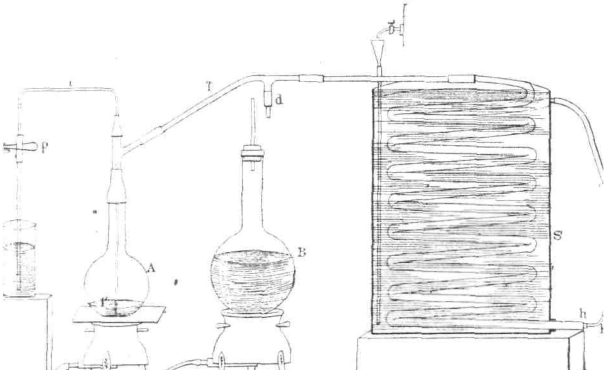


Fig. 78. — Distillation à basse température.

Le ballon distillatoire A, d'une capacité de 2 litres environ, communique d'une part, au moyen d'un tube *t*, avec un vase C où est versé le liquide en expérience, d'autre part, par le tube T, avec un serpentin en plomb S noyé dans de l'eau constamment rafraîchie. Le tube *t* est effilé en *f* et plonge au fond du ballon A; il porte une pince à vis *p*. Le serpentin peut être mis, par son extrémité *h*, en relation avec une trompe à mercure. L'ébullition du liquide devant avoir lieu à basse température, la différence de température entre la vapeur et l'eau du réfrigérant sera faible ; ce dernier devra donc présenter un développement considérable ; on lui donne une longueur de 10 mètres sur 18 à 20 millimètres de diamètre intérieur. Le ballon repose sur une plaque de tôle ou de clinquant, percée d'un trou rond ; cette plaque limite la surface chauffée du ballon et empêche la surchauffe des parois.

On commence par faire le vide dans l'appareil. Pour y arriver rapidement, on introduit dans le ballon A de 200 à 300 centimètres cubes d'eau distillée et l'on relie la tubulure *d* du tube T avec un ballon B contenant de 5 à 6 litres d'eau ordinaire. La pince p étant serrée et le serpentin étant débouché en *h*, on porte les deux ballons à l'ébullition. La vapeur qu'ils fournissent emporte l'air au dehors. Il ne doit pas encore avoir d'eau dans le réfrigérant; autrement la vapeur se condenserait dans le serpentin et n'en chasserait pas l'air. Quand l'air est complètement exclu de l'appareil, on adapte en *h* un bouchon de caoutchouc traversé par un tube K qui est relié à la trompe à mercure par un tuyau de plomb capillaire, et l'on met cette trompe en marche. Aussitôt après, on pince le caoutchouc *d* et l'on sépare de l'appareil le ballon B. Le liquide à évaporer étant alors versé dans le vase C, on desserre doucement la pince *p*. Ce liquide s'introduit en A par aspiration; on le laisse pénétrer d'une manière continue mais très lente. On continue à chauffer le ballon A; les vapeurs qui s'y forment sont appelées par la trompe et se condensent dans le serpentin; l'eau qui en provient est recueillie avec les gaz dégagés sur la cuve à mercure où plonge l'orifice inférieur de la trompe. Comme le vide est sans cesse entretenu par la trompe dans le ballon A, une vive ébullition s'y maintient sans que la température s'élève au-dessus de 30°. En été, cette température de 30° peut faire éprouver, si l'on applique la main sur le ballon, une sensation de fraîcheur; il est alors assez curieux d'être ainsi impressionné en touchant un objet sous lequel est allumé un feu vif.

L'ébullition conserve une régularité parfaite, parce que le liquide qui ne cesse de s'introduire en A apporte avec lui une petite quantité de gaz dissous. On règle l'ouverture de la pince *p* de manière que le niveau demeure sensiblement invariable dans le ballon.

Quand l'évaporation touche à sa fin, on modère le feu et l'on place successivement sous le ballon des plaques percées de trous de plus en plus petits pour éviter la surchauffe des dépôts de matières produits sur les parois.

Ce procédé permet de distiller facilement 1 litre 1/2 à l'heure, sans que la température du liquide dépasse 30°, alors même que l'eau employée pour la condensation marque 18°.

DISPOSITIF POUR OBTENIR DES COURANTS GAZEUX CONTINUS ET UNIFORMES A TRAVERS DES RÉACTIFS ABSORBANTS LIQUIDES

Dans des recherches de chimie agricole ou autres, on a quelquefois besoin de faire passer un courant gazeux continu et uniforme à travers des réactifs absorbants liquides, propres à le dépouiller d'un gaz ou d'une vapeur qu'on veut doser. Par exemple, pour étudier l'hygroscopicité de terres végétales, j'ai eu à déterminer, par absorption dans l'acide sulfurique, la quantité de vapeur d'eau contenue dans un courant d'air ayant été en contact suffisamment prolongé avec ces terres.

En pareil cas, on produit commodément le mouvement du gaz en plaçant, à la

suite du tube à absorption, un appareil aspirateur fonctionnant par l'eau. Mais s'il s'agit d'aspirer des volumes gazeux dépassant une certaine limite, on peut avoir, pour obtenir un bon fonctionnement du tube à absorption, c'est-à-dire une fixation complète du gaz à doser, des précautions spéciales à prendre.

Supposons que le courant gazeux soit un courant d'air, qu'on en veuille doser la vapeur d'eau, et que, dans les diverses expériences à faire, il se trouve, avant de franchir le tube à absorption, saturé d'humidité à des températures variant entre 0° et 30°. On détermine aisément le volume approximatif qu'il convient d'en recueillir dans une expérience. L'air saturé d'humidité à 0° renferme un poids de $5^{mg},23$ d'eau par litre, et saturé à 30° un poids de $30^{mg},1$. Pour obtenir dans le tube à absorption une quantité d'eau exactement appréciable à la balance, il faudra, d'après cela, opérer sur un volume d'air compris entre 30 et 10 litres environ. *L'aspirateur aura une capacité suffisante pour contenir au moins le plus grand de ces volumes d'air.*

Les tubes à ponce sulfurique ont l'inconvénient de ne contenir qu'une quantité d'acide assez limitée; si l'on veut qu'ils en renferment davantage, il faut augmenter le poids de la ponce qui est un poids mort diminuant la précision des pesées. *Dès qu'on a à absorber une certaine quantité de vapeur d'eau, il est préférable* d'avoir recours au tube à serpentin, décrit précédemment sous le nom de tube de Liebig perfectionné. Mais, du moment qu'on adopte un tube à absorption contenant un réactif liquide dans lequel le courant gazeux doit barboter, il devient nécessaire, comme on va le voir, de modifier l'aspirateur pour avoir un appel d'air régulier et continu.

En effet, la résistance qu'oppose à la circulation d'un courant gazeux un pareil absorbeur n'est pas constante; elle subit, au moment du passage des bulles, des variations, qui diffèrent d'ailleurs d'un appareil à l'autre. Quand elle croît, la pression diminue dans l'aspirateur, et cela jusqu'à ce que la résistance soit vaincue; à ce moment, un certain volume de gaz est brusquement aspiré, tendant à rétablir la pression dans l'aspirateur. De là des intermittences qui nuisent au *bon fonctionnement de l'absorbeur; car lorsque le gaz à absorber traverse rapidement* cet appareil, il peut n'y être qu'incomplètement arrêté. L'inconvénient est d'autant plus grave que les variations de la résistance à vaincre sont plus étendues et que la masse gazeuse contenue dans l'aspirateur est plus considérable.

Le tube de Liebig perfectionné oppose au passage des gaz une résistance susceptible de variations relativement très faibles. La résistance varie environ, dans cet appareil, de 0 à 1 centimètre d'eau, tandis que dans le tube de Liebig ordinaire elle s'étend de 0 jusqu'à 5 centimètres. Mais, alors même que l'amplitude des variations est réduite à 1 centimètre, le volume gazeux brusquement appelé dans l'aspirateur est encore assez considérable et traverse assez rapidement l'absorbeur pour qu'il puisse échapper en partie à l'action du réactif, quand la masse gazeuse enfermée dans l'aspirateur est déjà suffisamment grande. Si, en effet, cet aspirateur contient 20 litres de gaz sensiblement à la pression atmosphérique, une diminution de la résistance égale à 1 centimètre d'eau donne lieu à une aspiration d'environ $\frac{1}{1000}$ de 20 litres, soit 20 centimètres cubes; si la variation

de la résistance était de 5 centimètres l'aspiration serait de 100 centimètres cubes.

Pour éviter les brusques passages de volumes aussi grands, il suffit de faire en sorte que la masse gazeuse que j'appellerai M, sur laquelle portent les variations de pression et qui par suite entraîne les aspirations rapides, soit suffisamment réduite. J'obtiens ce résultat au moyen du dispositif suivant, que la fig. 79 et la légende ci-jointes font immédiatement comprendre

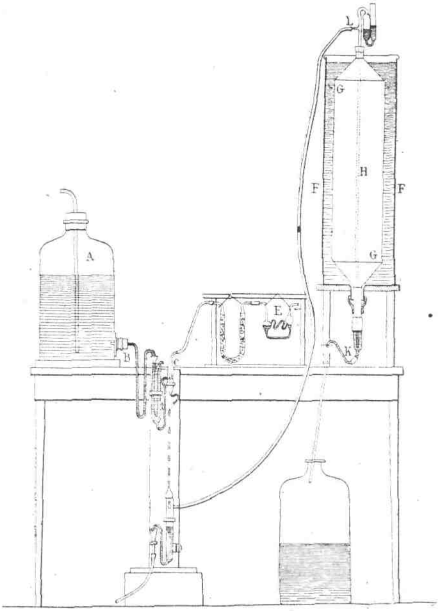


Fig. 79.

A vase de Mariotte alimentant la trompe C.
B tube capillaire recourbé, destiné à produire un écoulement lent.
C petite trompe à perles, appelant le gaz à travers l'absorbeur et l'envoyant dans le récipient GG.
D récipient à trop-plein où tombe l'eau de la trompe.
E tube de Liebig perfectionné, qui contient de l'acide sulfurique concentré et par lequel le courant gazeux à dessécher pénètre dans la série des appareils ; ce tube est pesé avant et après l'expérience ; pendant les pesées, ses orifices sont fermés avec de petits bouts de caoutchouc munis d'obturateurs très légers.
FF dispositif servant à mesurer le gaz aspiré.

Avant de relier aux autres appareils le tube absorbeur et le récipient GG, on laisse le *régime constant s'établir en* A, B, C *et* D.

La trompe C, fonctionnant par l'eau, aspire le gaz à travers le tube absorbeur et l'envoie dans le mesureur GG.

On voit que la masse gazeuse M, considérée plus haut, se compose seulement ici du gaz renfermé dans la trompe C et dans le conduit qui relie cette trompe au tube absorbeur; cette masse est très petite. Le jeu du tube absorbeur est dès lors parfaitement régulier et l'absorption est complète.

Relativement à la construction de la trompe, je ferai remarquer que l'eau doit arriver d'une manière continue en *a* par le tube latéral *t*. Dans ce but, on place à l'intérieur de *t* un autre tube, fermé à ses deux extrémités, d'un diamètre peu différent. L'espace compris entre les deux tubes étant très étroit, la moindre quantité d'eau qui, venant du vase de Mariotte, tombe en *t*, y fait monter le niveau d'une hauteur suffisante pour qu'il se produise un petit écoulement par *a*. De cette façon, l'eau coule dans la trompe sans interruption, et les bulles d'air débitées par celles-ci sont très petites; elles ressemblent à des perles; aussi peut-on appeler la trompe ainsi disposée trompe à perles.

Le dispositif FF donne commodément une mesure très exacte du gaz aspiré. Il a l'avantage de pouvoir être construit dans tout laboratoire. Il se compose d'un récipient en zinc fort GG, jaugé avec précision comme on verra, muni d'une tubulure à chaque extrémité. Un long tube de verre H y amène le gaz refoulé, sous une très faible pression, par la trompe C. Ce tube porte à sa partie supérieure un petit manomètre à eau et débouche à son extrémité inférieure dans un tube coudé K relié par un caoutchouc avec la tubulure inférieure du récipient GG. Le récipient GG est entouré d'eau; ce qui permet de déterminer *exactement, quand il y a lieu, la température du gaz qu'il renferme.*

Au commencement de l'expérience, on bouche K avec un caoutchouc muni d'un obturateur, on remplit complètement d'eau le récipient GG par sa tubulure supérieure débarrassée de son bouchon, puis on replace sur cette tubulure le bouchon avec le tube H; la tubulure L étant séparée de son caoutchouc, on débouche K et on laisse couler de l'eau par ce tube (en pinçant le caoutchouc qui relie les deux parties de K pour modérer l'écoulement) jusqu'à ce qu'une première bulle gazeuse soit sur le point de sortir par la partie inférieure de H. L'appareil est alors tout prêt à recevoir le gaz à mesurer. Pour mettre en train *l'expérience, il n'y a plus qu'à adapter le tube absorbeur* E *à sa place, à replacer* en L le caoutchouc qui en a été séparé et à faire fonctionner la trompe.

Pendant la marche, chaque fois qu'une bulle d'air refoulée par la trompe pénètre dans GG, un peu d'eau sort par K; et ainsi il entre dans le récipient GG autant de gaz, en volume, qu'il en sort d'eau.

A la fin de l'expérience, le niveau de l'eau dans GG étant descendu très près de l'orifice inférieur de H tout en restant au-dessus, on abaisse l'orifice du tube K pour lui faire débiter un peu d'eau, de manière à produire à l'intérieur de GG une dépression de 1 ou 2 centimètres que le manomètre indique, et de manière *que le niveau dans ce tube* H *arrive à environ 1 ou 2 millimètres au-dessous de* l'extrémité inférieure de ce tube; puis on porte les yeux sur le manomètre. L'air

continuant à arriver par la trompe, les niveaux de l'eau dans les deux branches du manomètre se rapprochent lentement; à l'instant précis où ils sont dans un même plan horizontal, on arrête la trompe, et l'on prend la température t du bain FF qui entoure GG après avoir agité l'eau de ce bain; on note en même temps la pression barométrique P. Le volume à $t°$ et sous la pression P de la masse gazeuse aspiré pendant l'expérience est égal au volume V de GG déterminé comme on va voir.

Pour jauger le récipient GG, on le remplit par l'orifice supérieur; puis on bouche cet orifice avec son bouchon portant le tube H. La tubulure L étant débarrassée de son caoutchouc et ouverte à l'air libre, on laisse écouler lentement de l'eau par un tube substitué à la partie étroite de K et muni d'un robinet, jusqu'à ce qu'une première bulle soit sur le point de sortir de H. A ce moment, on ferme le robinet et l'on place au-dessous un récipient suffisant pour recueillir sans la moindre perte toute l'eau qui remplit GG. On rouvre alors le robinet et on le laisse couler jusqu'à ce que le niveau de l'eau dans GG vienne à 1 ou 2 millimètres environ au-dessous de l'orifice inférieur de H. Enfin on détermine le volume de l'eau recueillie. Ce volume est le volume V du récipient GG, dont il a été question plus haut.

A la fin de chaque expérience ordinaire, on a soin de faire descendre le niveau de l'eau dans GG exactement au même point que dans l'expérience de jaugeage. C'est ce point que j'ai supposé être à 1 ou 2 millimètres au-dessous de l'orifice inférieur de H.

On emploie toujours la même eau pour alimenter la trompe dans les diverses expériences et aussi toujours la même pour remplir le récipient GG. De cette façon, l'eau circulant dans les appareils est saturée d'air et ne prélève sensiblement rien sur le courant gazeux.

THERMO-RÉGULATEUR

On a très souvent besoin, dans des recherches chimiques, de porter et de maintenir pendant longtemps un corps à une température exactement connue et invariable. On se sert à cet effet d'appareils régulateurs divers, reposant pour la plupart sur le principe suivant : Une masse de gaz ou de liquide est enfermée dans un récipient, contenu lui-même dans le milieu qu'on veut chauffer; le dispositif est tel que, à partir du moment où la température convenable est atteinte, les variations de volume de cette masse peuvent être utilisées pour faire jouer un mécanisme capable d'agir sur la source de chaleur, de l'accroître ou de la diminuer; quand, pour une cause quelconque, la température du milieu s'abaisse, la source de chaleur est rendue plus grande, et dans le cas contraire elle est rendue plus petite; par là l'oscillation de la température est resserrée entre des limites; plus ces limites sont voisines, plus le régulateur approche de la perfection.

L'emploi d'une masse gazeuse présente cet avantage que sa dilatation par la chaleur étant considérable, une très faible variation de sa température prove-

nant du milieu où elle est plongée, entraîne une variation de sa pression assez grande pour que le mécanisme du régulateur produise une action sensible sur la source de chaleur. Mais un gaz s'échappe par la moindre fissure; quand c'est de l'air, il peut oxyder, à une température suffisante, certaines matières avec lesquelles il est en contact, et par suite diminuer de volume; enfin, et c'est là son plus grave inconvénient, devant nécessairement être enfermé dans un récipient susceptible de changer de volume, il subit les variations de la pression atmosphérique. Si cette dernière pression croît de 1 centimètre de mercure, c'est-à-dire de 1/76 environ, le volume de la masse gazeuse employée diminue dans la même proportion; il éprouve la même variation que celle qui proviendrait d'une diminution de température de 3 ou 4 degrés. En ayant recours à la dilatation d'un gaz, on ne peut donc, avec des appareils simples, régler une température qu'à plusieurs degrés près.

Le mercure, dont la dilatation est, pour un liquide, relativement considérable, et dont la conductibilité est aussi très grande, est d'un usage tout indiqué. Je décrirai seulement l'appareil que j'ai construit en me servant de ce liquide. J'insisterai quelque peu sur ce sujet, parce qu'en mainte occasion on peut avoir à construire un appareil régulateur de chaleur.

L'enceinte dont la température doit demeurer invariable, est chauffée par une lampe à gaz; c'est le débit du gaz que je règle par la dilatation du mercure. Le réservoir de mercure, placé dans l'enceinte, porte un tube dont je ne considère pour le moment que la partie extérieure *ab* (fig. 80); cette partie est fermée en *b* par une lame de caoutchouc mince, liée autour de son extrémité. En *c* est soudé un bout de tube *cd*, sur lequel est rapporté par un caoutchouc un robinet R renflé en *e*. Un manchon de verre *fg*, fixé sur *ab* par un bouchon, porte deux bouts de tube, l'un *hk* soudé en *h*, l'autre *mn*, coudé, traversant à frottement doux un deuxième bouchon. L'extrémité *m* doit faire face à la lame de caoutchouc et en être très voisine; l'extrémité *n* est reliée avec un robinet de la canalisation du gaz, et *hk* avec un fourneau ou tout autre appareil de chauffage. Avant que l'enceinte soit chauffée, le mercure remplit *ab* et s'élève dans *cd* jusque vers *d*.

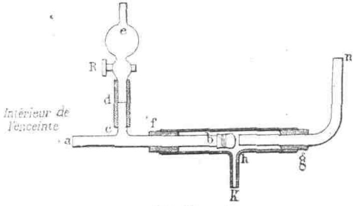


Fig. 80.

Veut-on maintenir l'enceinte à une température constante; le robinet R étant ouvert, on donne le gaz; celui-ci arrive par *nm*, s'écoule par la fente annulaire existant entre *m* et *b* et passe en *hk* pour aller brûler dans le fourneau. Le mercure se dilate, franchit le robinet et se rend dans la petite boule *e*. Quand un thermomètre établi dans l'enceinte est sur le point d'atteindre le degré voulu, on ferme le robinet R. Dès lors le mercure ne peut se dilater qu'en refoulant la lame de caoutchouc; celle-ci prend la forme d'une calotte sphérique et s'avance

au-devant du tube mn; la largeur de la fente annulaire est donc rétrécie, et c'est ainsi qu'est réalisée la relation entre la dilatation du mercure et le débit du gaz.

On ferme le robinet R quand le thermomètre marque de 0,1 à 3 degrés, suivant les instruments, de moins que le degré à obtenir. Il faut, en effet, que la lame de caoutchouc ait pris un certain gonflement, après la fermeture du robinet, pour qu'elle commence à fonctionner au point de vue du réglage; ce gonflement résulte d'une dilatation de mercure qui correspond à une certaine élévation de température.

Quand on éteint le feu, il ne faut pas oublier d'ouvrir le robinet R, afin de laisser rentrer librement le mercure chassé en e; sinon, le vide se produirait derrière le caoutchouc, et l'air pourrait rentrer à la longue.

La courte description qui précède suffit pour faire saisir le jeu de l'instrument. Mais la pression du gaz, les dimensions de la fente annulaire, la grandeur et la forme du réservoir, la capacité de l'enceinte, ont, avec les écarts de température que comporte l'appareil une fois réglé, des relations évidentes qu'il convient de signaler.

Toutes choses égales, les écarts sont d'autant moindres que le volume du réservoir est plus grand. En effet, il y a proportionnalité entre ce volume et le gonflement de la lame de caoutchouc. Les écarts diminuent avec la largeur de la fente, parce que, pour une même variation de température, la même dilatation de la membrane produit une variation de la fente relativement d'autant plus grande que celle-ci est plus réduite. Or la largeur nécessaire de la fente varie en sens inverse de la pression du gaz et dans le même sens que son débit, c'est-à-dire dans le même sens que la grandeur de l'enceinte à chauffer et que la température qu'il faut y maintenir. Donc la précision d'un régulateur augmente avec la pression du gaz, mais diminue à mesure que la température à maintenir s'élève ou que l'enceinte s'agrandit.

Il convient en général que le réservoir soit autant que possible sensible aux variations de température. Cela n'est plus nécessaire quand l'enceinte emmagasine beaucoup de chaleur et ne subit que de lentes variations de température. Ainsi, le plus souvent, le réservoir aura la forme d'un tube long et étroit, replié sur lui-même de différentes façons selon l'appareil qu'il s'agira de régler. Il est nécessaire qu'il soit bien sec avant de recevoir le mercure; mais de petites bulles d'air sont sans influence appréciable sur le fonctionnement de l'instrument; il serait tout à fait superflu de les chasser par l'ébullition.

Quant à la relation entre le diamètre de la lame de caoutchouc et celui du tube mn, on pourrait bien traiter cette question par un calcul qui ne laisserait pas d'être fort compliqué, en vue de déterminer le rapport le plus satisfaisant. J'ai préféré faire quelques essais comparatifs et me suis arrêté au rapport $\frac{3}{2}$, sans garantir que ce soit le meilleur. Au reste, comme on va le voir bientôt, cette question perd son importance devant un perfectionnement fort simple qui permet de régler de grands débits de gaz avec fort peu de mercure.

Voici maintenant quelques renseignements sur les dimensions et les formes des régulateurs que j'emploie.

Étuve à huile. — Le réservoir, de 25 centimètres cubes, est un tube plusieurs fois coudé, appliqué à l'intérieur sur une face latérale et dont un bout traverse une tubulure *a* (fig. 81); celle-ci est bourrée d'une pâte faite avec un mélange de son d'amande et de terre à four; le réservoir n'a d'autre support que cette sorte de joint durci par la chaleur. Une tubulure *bc* se relève et porte le robinet; le tube *af* reste horizontal et porte le manchon; la lame de caoutchouc a 6 millimètres de diamètre, le tube qui lui fait face en a 4. Je ferme le robinet quand le thermomètre indique 2 à 3 degrés au-dessous de celui qu'on peut avoir; l'excès de la température de l'huile sur celle de l'enceinte fait gagner la différence. La pratique enseigne promptement la largeur à donner à la fente pour sensibiliser le régulateur. Pendant le jour, la température est réglée à 1 degré près; lorsque la pression du gaz monte brusquement vers le soir, de $2^c,5$ à 8 ou 9 centimètres, la température s'élève de 3 degrés environ, mais on peut annuler cet effet, en diminuant la fente.

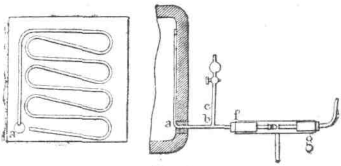


Fig. 81.

Bain d'huile. — L'instrument a les mêmes dimensions que le précédent; seulement le tube réservoir est contourné en spirales allongées contiguës; il est supporté par un fil de platine passant sous les spirales. Un bain de 2 litres est réglé avec la même approximation que l'étuve.

Grands bains d'eau. — Ce sont des cylindres de 70 centimètres de hauteur, dans lesquels le tube réservoir peut se développer librement · je lui donne 60 centimètres cubes de capacité, et, quand la température ne dépasse pas 45 degrés, j'arrive à régler, à 1/5 de degré près, malgré les variations diurnes de la pression du gaz (fig. 82).

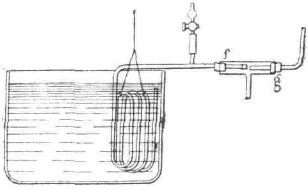


Fig. 82.

Tel qu'il est décrit jusqu'ici, le régulateur est suffisant pour les besoins ordinaires. J'indiquerai maintenant une modification qui lui permet de satisfaire à de plus grandes exigences.

Le manchon *fg* (fig. 83) des figures précédentes est remplacé par une ampoule à quatre branches qui contient les extrémités du réservoir et du tube adducteur du gaz; mais celles-ci sont séparées par une petite pelle de bois *p*, dont le manche est fixé dans la branche supérieure et qui appuie légèrement sur la lame de caoutchouc. Le diamètre du tube adducteur n'est plus sous la dépendance de celui du caoutchouc; il peut être plus grand, et la fente, gagnant

en circonférence, peut perdre d'autant en largeur, jusqu'à devenir tellement étroite que la moindre dilatation du mercure, poussant le caoutchouc et la pelle, produit une variation considérable du débit. Remarquons que le caoutchouc agit par le sommet de la calotte sphérique, c'est-à-dire par le point qui subit le plus grand déplacement. La pelle porte du côté de l'orifice sur une petite rainure, afin qu'un contact trop précis avec les bords de cet orifice ne puisse éteindre le gaz. Un de ces régulateurs, ayant un réservoir de 25 centimètres cubes et muni du manchon à pelle, a maintenu un bain d'huile de 8 litres entre 180 et 181 degrés, malgré des variations de pression du gaz allant de $2^c,5$ à 9 centimètres d'eau.

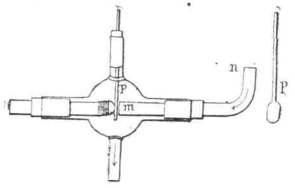


Fig. 83.

Relativement à l'emploi de tous les thermo-régulateurs, on peut rappeler que pour maintenir un milieu, l'eau d'un bain, par exemple, à une température inférieure à celle de l'air ambiant, il suffit de la refroidir au préalable en la faisant passer sur de la glace en totalité ou en partie, puis de la porter à la température voulue avec une source de chaleur, aussi faible qu'on voudra, à laquelle on adapte un appareil régulateur.

MODIFICATION DE L'EUDIOMÈTRE DE REGNAULT

Je me suis proposé de modifier l'eudiomètre de Regnault de manière à en faciliter la manœuvre et à en simplifier la construction au point que tout chimiste quelque peu adroit puisse l'exécuter presque entièrement de ses mains et à peu de frais. Les changements que j'ai introduits portent principalement sur les moyens d'arriver rapidement à une mesure très exacte des pressions et sur le mode de transvasement des gaz.

Il est inutile de rappeler le dispositif adopté par Regnault; chacun le connaît.

Dans l'appareil modifié (fig. 84), le robinet à trois voies est supprimé. Le conduit en fonte, qui établit la communication entre les deux branches A et B de l'appareil mesureur, est relié par un tuyau de caoutchouc C avec un flacon de verre tubulé F contenant du mercure. Ce flacon repose sur une étagère en bois E, qui est mobile entre deux glissières verticales, et qu'on peut fixer à tel point qu'on veut au moyen d'une vis de pression. On voit immédiatement que le mercure s'élèvera toujours au même niveau dans le tube vertical ouvert B et dans le flacon, et que pour le faire affleurer au trait α marqué sur la branche A

(1) L'appareil connu sous le nom d'*eudiomètre de Regnault* a été imaginé par MM. Regnault et Reiset (voir le mémoire de ces savants sur la respiration des animaux, *Annales de chimie et de physique*, tome XXVI, page 299, 1849).

du mesureur, il suffira de déplacer verticalement l'étagère et avec elle le flacon d'une longueur convenable. Par ce moyen, on produit très commodément et très vite de grandes variations du niveau du mercure dans l'appareil.

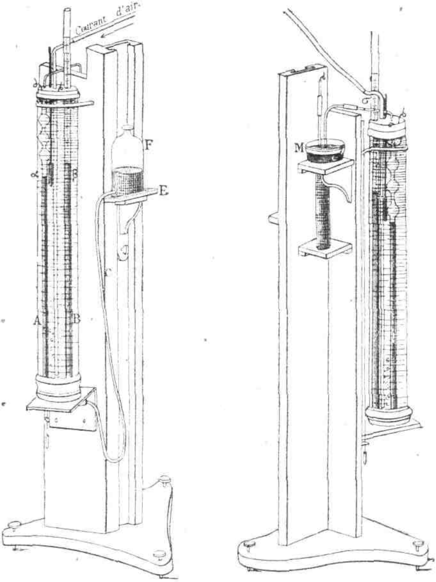


Fig. 84. — Modification de l'eudiomètre de Regnault

Pour réaliser de très petites variations de ce niveau, il faut pouvoir donner de très petits déplacements verticaux au flacon. A cet effet, la planchette de l'étagère, au lieu d'être horizontale, présente une faible inclinaison, telle qu'entre ses deux extrémités il existe une différence de hauteur d'environ 5 millimètres. Cette planchette ayant une vingtaine de centimètres de longueur, on voit qu'il faut donner au flacon un déplacement latéral de 4 millimètres environ, suivant la ligne de plus grande pente de cette planchette, pour produire une variation de niveau du mercure de 1/10 de millimètre en B, ce qui entraîne une variation encore moindre en A. Si l'on fait mouvoir le flacon suivant une autre direction sur la planchette, on peut avoir pour un même déplacement rectiligne de 4 millimètres, une variation de niveau aussi faible qu'on voudra.

En donnant avec la main de petits mouvements au flacon, tandis qu'on a les yeux fixés sur le trait α du mesureur, on obtient très rapidement et avec une approximation pour ainsi dire illimitée l'affleurement du mercure à ce trait.

Relativement aux transvasements de gaz, je modifie comme suit le dispositif de Regnault (fig. 85). L'extrémité capillaire *t* du mesureur est reliée par un caoutchouc épais avec un tube *t'* également capillaire, de même section que *t*. Ce tube *t'* est recourbé en forme de pipette de Doyère et plonge dans une cuve à mercure **M** qui est fixée invariablement au support en bois de l'eudiomètre. Son extrémité onverte *e* est rodée et peut se boucher au moyen d'un obturateur très simple O (fig. 86), consistant en un agitateur dont la tête aplatie est enveloppée de caoutchouc et qui est chargé d'un poids de plomb *p*.

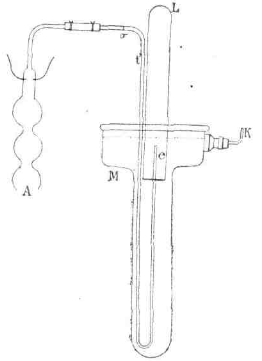


Fig. 85.

Veut-on faire passer du gaz d'une cloche L dans le mesureur? On enfonce cette cloche dans la cuve de manière qu'elle embrasse la branche *t'* et jusqu'à ce qu'elle bute contre l'extrémité *e* de cette branche; puis on abaisse le flacon pour produire un appel dans le mesureur. Quand le mercure coule dans la chambre à gaz par le tube capillaire *t*, il ne reste plus une trace de gaz dans la cloche; on ôte la cloche; on ferme *e* en y plaçant l'obturateur O. Celui-ci est maintenu vertical au moyen d'une petite pince à ressort qui n'est pas indiquée sur la figure et bouche l'orifice *e* par l'effet de son simple poids. Dès qu'il est en place, tout mouvement du mercure dans le tube capillaire est impossible; l'obturation est hermétique. Pour expulser le gaz du mesureur, on fait l'opération inverse, c'est-à-dire qu'après avoir débouché l'orifice *e*, on élève le flacon au haut de sa course et on le maintient dans cette position jusqu'à ce que le mercure remplisse le tube capillaire.

Fig. 86.

Veut-on maintenant faire une mesure de gaz? On commence par introduire une petite quantité d'eau dans la chambre à gaz, autant pour la laver que pour déposer sur ses parois un peu d'humidité nécessaire à la saturation des gaz. On fait passer cette eau dans le tube **A**, comme on y ferait passer un gaz au moyen d'une cloche qu'on enfonce dans la cuve **M**. On expulse ensuite l'eau introduite qui n'adhère pas aux parois de la chambre à gaz en élevant le flacon jusqu'à ce que le mercure remplisse le capillaire et coule dans la cuve. Cette dernière manipulation a en même temps pour effet de purger d'air l'appareil. On introduit en A le gaz en expérience comme nous venons de le voir. Quand

le mercure commence à s'élever dans le capillaire t' on maintient le flacon à une hauteur telle que le ménisque s'avance lentement dans ce tube, et l'on ferme l'orifice e en y plaçant l'obturateur dès que le ménisque arrive à un trait σ. En manœuvrant le flacon d'une manière convenable, on fait affleurer le mercure dans le mesureur au trait α qui limite avec σ la capacité de la chambre à gaz. On lit ensuite la différence h des niveaux dans les deux branches A et B; la branche B est graduée en millimètres de part et d'autre d'un trait β, situé dans un même plan horizontal que α.

La pose du caoutchouc qui relie la pipette au mesureur, exige quelque précaution. Les extrémités des deux tubes t et t' qui doivent entrer en contact sont parfaitement rodées de manière à ne laisser aucun vide entre elles. Le caoutchouc est d'abord adapté et ligaturé sur le tube t'; puis on lui fait embrasser le tube t, et, tout en maintenant les deux tubes en contact, on le tire énergiquement vers le mesureur. Ce n'est qu'alors qu'on le ligature de ce côté. De cette manière, le caoutchouc produit l'effet d'un ressort qui tendrait à appliquer les deux parties l'une contre l'autre. Avant d'être rapprochées, les extrémités des deux tubes ont été humectées de sublimé corrosif, en sorte que la première fois que l'on y fait passer du mercure, celui-ci mouille le verre, pénètre dans les petites cavités demeurées libres à l'endroit du joint et les remplit pour toujours.

Il convient, pour obtenir une fermeture hermétique avec l'obturateur O, d'humecter également de sublimé corrosif le caoutchouc qu'il porte et de maintenir toujours ce caoutchouc sous le mercure ; lorsque l'orifice du capillaire doit rester ouverte, on accroche l'obturateur à un clou planté sur le support de l'appareil, sans que le caoutchouc cesse d'être immergé.

L'uniformité de la température dans toute la hauteur du manchon plein d'eau est obtenue par le passage à travers la colonne liquide d'un courant d'air continu, fourni par une trompe fonctionnant par l'eau.

Plusieurs boules sont soufflées à la partie supérieure du tube A ; elles servent à augmenter la capacité de la chambre à gaz.

Un fil à plomb est disposé à côté du montant en bois de l'eudiomètre et permet de rendre, au moyen de vis calantes, les tubes A et B parfaitement verticaux.

Lorsqu'on a à faire passer l'étincelle au sein d'un mélange riche en gaz combustibles, on peut diminuer les chances de rupture de l'appareil en détendant les gaz au préalable, c'est-à-dire en leur faisant occuper le plus grand volume possible.

La cuve M porte un petit tube K, mobile dans le bouchon qui le porte et permettant de faire écouler facilement le mercure en excès introduit avec les cloches. Lorsqu'on fait tourner le tube dans le bouchon, il fonctionne à la manière d'un véritable robinet.

La disposition que je viens d'indiquer a l'avantage de supprimer le raccord à emmanchement conique et à robinets imaginé par Regnault. Elle dispense également du laboratoire à tube capillaire qui est fragile et qu'on ne remplit de mercure que moyennant des manipulations assez compliquées.

Voici encore quelques détails de construction du nouvel appareil.

Le manchon de verre SS (fig. 87), entourant A et B, est simplement relié avec la pièce de fonte qui le supporte par un bout de large tube de caoutchouc RR serré avec des fils de fer. Pour éviter l'oxydation de la fonte au contact de l'eau, oxydation dont les produits donnent dans la colonne liquide un trouble fort gênant pour les lectures, il suffit de répandre un peu de mercure au fond du manchon.

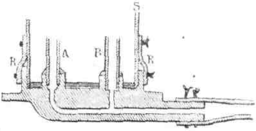


Fig. 87.

La graduation en millimètres du tube B s'effectue d'une manière très facile et très exacte par le procédé de M. Bunsen (Méthodes gazométriques).

Les deux tubes A et B sont mastiqués dans la pièce de fonte qui les met en communication.

Sauf cette pièce et le support en bois, dont l'exécution est des plus simples pour les ouvriers spéciaux, l'appareil tout entier peut être construit dans les laboratoires.

A côté de l'eudiomètre, il est commode d'avoir une cuve à mercure dans laquelle on puisse préparer les cloches et transvaser les gaz de l'une à l'autre. Les appareils employés par M. Bunsen pour la préparation de l'hydrogène pur et du mélange tonnant sont disposés à poste fixe à côté de cette cuve. Le transport des cloches pleines de mercure de cette cuve à celle qui est montée sur l'eudiomètre, se fait aisément au moyen d'une cuiller en fer telle que celle qui est représentée ci-contre (fig. 88).

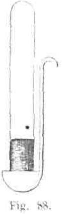


Fig. 88.

Les méthodes gazométriques, comportant l'usage des réactifs absorbants en balles ou en couche sur les parois des cloches, des combustions par l'étincelle électrique, etc., peuvent s'employer sans la moindre modification avec l'eudiomètre que je viens de décrire.

FIN

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Du rôle de la chimie en agriculture. 1

DE L'ATMOSPHERE

I. Constance de la composition de l'air atmosphérique en oxygène et en azote. . . 5

II. Acide carbonique de l'atmosphère. 8

III. Acide nitrique de l'atmosphère. 15

Dosage de l'acide nitrique dans les eaux météoriques. 20

IV. Ammoniaque de l'atmosphère. 23

Dosage de l'ammoniaque dans les eaux météoriques 26
Nouveau procédé de dosage de l'ammoniaque atmosphérique. 28
Absorption de l'ammoniaque par les surfaces liquides et par les terres. 40
Lois des échanges d'ammoniaque entre les mers, l'atmosphère et les continents. . . 44
Échange d'ammoniaque entre l'air et l'eau. 45
Applications aux phénomènes naturels. 50
Circulation de l'ammoniaque à la surface du globe. 55
Origine et entretien du stock des composés azotés nécessaires à la végétation. . . . 57

DU SOL

I. Constitution des sols. 61

1° Argile. 62

Coagulation des limons. 62
Permanence de l'ameublissement produit par les labours. 64
Limpidité ou trouble des eaux naturelles. 64
Choix des eaux potables. 65
Distribution des eaux potables dans des canalisations en plomb. 66
Constitution des argiles. 67

2° Matière organique. 70

Influence du terreau sur l'ameublissement du sol. 71

3° Calcaire 75

4° Sable. 75

Pages

II. Analyse physique de la terre végétale 76

Procédé d'analyse physique décrit par Gasparin. 78
Procédé de M. Masure. 79
Nouveau procédé d'analyse physique de la terre végétale. 80
Exemple d'analyse physique d'une terre végétale. 84

III. Propriétés physiques du sol. 87

Densité de la terre végétale. 89
Imbibition des terres par l'eau. 89
Condensation de l'eau dans la terre végétale ou hygroscopicité 95
Aptitude de la terre végétale à la dessiccation. 98
De la non-condensation des gaz par les terres végétales. 107
Quantités de chaleur emmagasinées par la terre végétale. 111
Circonstances qui modifient les propriétés physiques des sols 116

IV. Propriétés chimiques des sols. 117

Décomposition des éléments minéraux des sols. 117
Pouvoir absorbant de la terre végétale à l'égard des principes fertilisants. 119
Dissolutions contenues dans les sols. 125
Rôle de l'oxygène dans les sols. — Composition des atmosphères confinées. 135
Dissolution du carbonate de chaux dans l'eau sous l'influence de l'acide carbonique. . 138
Combustion de la matière organique dans le sol. 147
Combustion de la matière organique dans le sous-sol. 150
Nitrification. 153

Ferment nitrique. 166

V. Recherches des principes fertilisants d'une terre végétale 176

Dosage de la potasse dans la terre. 176
Dosage de l'azote dans la terre 178
Dosage de l'acide phosphorique dans la terre. 181
Dosage d'autres substances dans la terre. 183

QUELQUES PROCÉDÉS D'ANALYSE

APPLICABLES AUX RECHERCHES DE CHIMIE AGRICOLE

Séparation et dosage de la potasse et de la soude par l'acide perchlorique 185

Dosage de l'ammoniaque. 189

1° Dosage par distillation. 189
2° Dosage à froid. 192

Procédé pour calciner a haute température des matières soumises a l'analyse. 193

Chalumeau à air et à gaz d'éclairage. — Fours en briques réfractaires et en magnésie. 194
Fabrication des fours en magnésie. 198

Dosage de l'acide carbonique. 199

Dosage en poids. 200

Perfectionnement du tube de Liebig. 201

Dosage en volume. 202

Pages

DOSAGE DU CHLORE 205

DOSAGE DE L'AC[illegible] UE. 207

DOSAGE DE L'AC[illegible]OSPHORIQUE EN PRÉSENCE DE BASES QUELCONQUES (alcalis, terres, oxyde de fer, alumine) par l'empoi du silicate de fer à haute température et ultérieurement du chore. — Dosage des métal oïdes qui accompagnent le phosphore dans une fonte (soufre, arsenic, silicium, carbone). 215

ANALYSE DES CENDRES. 224

Préparation et dosage des cendres. 224
Analyse des cendres. 227
Dosage des sels solubles seuls. 231
Dosage de la potasse seule dans des cendres, des engrais, etc. 232

EXTRACTION DES GAZ DISSOUS DANS UN LIQUIDE. 233

DOSAGE DIRECT DE LA VAPEUR D'EAU CONTENUE DANS UN MÉLANGE GAZEUX. 235

Tube à chlorure de calcium. 235
Tube à ponce sulfurique. 236

DOSAGE SIMULTANÉ DE L'HYDROGÈNE, DU CARBONE, DE L'AZOTE ET DES CENDRES DES MATIÈRES ORGANIQUES 237

VOLUMÉNOMÈTRE. 242

DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE. 246

DISPOSITION POUR OBTENIR DES COURANTS GAZEUX CONTINUS ET UNIFORMES A TRAVERS DES RÉACTIFS ABSORBANTS LIQUIDES 247

THERMO-RÉGULATEUR 251

MODIFICATION DE L'EUDIOMÈTRE DE REGNAULT. 255

ERRATA

Page 16, ligne 10, *au lieu de* un volume d'un milliard de milliards,
lisez un volume de quatre milliards de milliards.

Page 159, ligne 17, *au lieu de* $O + Cu + HCl = HO + CuCl$,
lisez $O + 2Cu + HCl = HO + Cu^2Cl$.

Paris. — Imp. Ve [illegible] Pérou, rue de Damiette, 2, 4 et 4 bis.